

Série A, N° 403
N° d'Ordre 427

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Matus COGAN

Ingénieur-Chimiste I. C. S.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ESTERS
FORMYLACÉTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 MARS 1940, devant la Commission d'Examen

Mme RAMART, *Président.*

MM. H. GAULT, *Examineur.*

AUBEL —

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1940

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES ESTERS FORMYLACÉTIQUES

Série A, N° 403
N° d'Ordre 427

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Matus COGAN

Ingénieur-Chimiste I. C. S.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ESTERS
FORMYLACÉTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Février 1940, devant la Commission d'Examen



Mme RAMART, *Président.*

MM. H. GAULT, *Examineur.*

AUBEL —

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1940

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

H. LEBESGUE.
 Emile PICARD.
 Léon BRILLOUIN.
 PÉCHARD.
 FREUNDLER.
 AUGER.
 DANGEARD.

LESPIEAU.
 MARCHIS.
 VESSIOT.
 PORTIER.
 MOLLIARD.
 LAPICQUE.
 G. BERTRAND.

ABRAHAM.
 Ch. FABRY.
 LÉON BERTRAND.
 WINTREBERT.
 DUBOSCQ.
 BOHN.
 RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY .. T Zoologie (Evolution des êtres organisés).
 Emile BOREL .. T Calcul des probabilités et Physique mathématique
 Jean PERRIN .. T Chimie physique.
 E. CARTAN T Géométrie supérieure.
 A. COTTON T Recherches physiques.
 J. DRACH T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
 Charles PÉREZ .. T Zoologie.
 M. GUICHARD .. T Analyse et mesures chimiques.
 Paul MONTEL .. T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
 L. BLARINGHEM .. T Botanique.
 G. JULIA T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
 C. MAUGUIN T Minéralogie.
 A. MICHEL-LÉVY. T Pétrographie.
 J. DENJOY T Application de l'analyse à la Géométrie.
 L. LUTAUD T Géographie physique et Géologie dynamique.
 Eugène BLOCH .. T Physique.
 G. BRUHAT T Physique théorique et physique céleste.
 E. DARMOIS T Enseignement de Physique.
 A. DEBIERNE ... T Physique Générale et Radioactivité.
 A. DUFOUR T Physique (P. C. B.).
 L. DUNOYER ... T Optique appliquée.
 A. GUILLIERMOND T Botanique.
 M. JAVILLIER .. T Chimie biologique.
 ROBERT-LÉVY .. T Physiologie comparée.
 Henri VILLAT .. T Mécanique des fluides et applications.
 Ch. JACOB T Géologie.
 P. PASCAL T Chimie générale.
 M. FRÉCHET ... T Calcul différentiel et Calcul intégral.
 E. ESCLANGON .. T Astronomie.
 M^{me}
 RAMART-LUCAS .. T Chimie organique.
 H. BÉGHIN T Mécanique physique et expérimentale.
 FOCH T Mécanique expérimentale des fluides.

PAUTHENIER ... Physique (P. C. B.).
 De BROGLIE ... T Théories physiques.
 CHRÉTIEN Optique appliquée.
 P. JOB Chimie générale.
 LABROUSTE Physique du Globe.
 PRENANT T Anatomie et Histologie comparées.
 VILLEY Mécanique physique expérimentale.
 COMBES T Physiologie végétale.
 GARNIER T Mathématiques générales.
 PÉRÈS Mécanique théorique des fluides.
 HACKSPILL T Chimie minérale.
 LAUGIER T Physiologie générale.
 TOUSSAINT Technique Aéronautique.
 M. CURIE Physique (P. C. B.).
 G. RIBAUD T Hautes températures.
 CHAZY T Mécanique rationnelle.
 H. GAULT Chimie (P. C. B.).
 CROZE Recherches physiques.
 DUPONT T Théories chimiques.
 LANQUINE T Géologie structurale et Géologie appliquée.
 VALIRON Mathématiques générales.
 BARRABÉ Géologie structurale et géologie appliquée.
 MILLOT Biologie animale (P.C.B.).
 F. PERRIN Théories physiques.
 VAVON Chimie organique.
 G. DARMOIS Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
 CHATTON T Biologie maritime.
 AUBEL Chimie biologique.
 Jacq. BOURCART. Géographie physique et Géologie dynamique.

M^{me}

JOLIOT-CURIE .. Physique générale et Radioactivité.
 PLANTEFOL Biologie végétale (P.C.B.).
 CABANNES Enseignement de Physique.
 GRASSÉ Biologie animale (P.C.B.).
 PREVOST Chimie (P. C. B.).
 BOULIGAND Mathématiques.
 CHAUDRON Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A MES PARENTS

A MA SŒUR

A MON MAITRE
LE CAPITAINE HENRY GAULT

*Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris
Chevalier de la Légion d'Honneur*

Hommage de toute ma reconnaissance.

Ce travail a été exécuté à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pendant les années 1934, 1935 et 1936, sous la direction de M. le Professeur Henry GAULT.

Je suis très heureux de pouvoir exprimer à cette place ma gratitude envers mon cher Maître, à qui je dois l'intérêt tout particulier qui m'attache à la chimie organique depuis le temps où il était Directeur de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

Je prie M. le Professeur H. GAULT de recevoir ma plus vive reconnaissance pour les conseils précieux qu'il m'a donnés et l'intérêt qu'il m'a témoigné.

Depuis 1937 j'ai poursuivi mes recherches de chimie organique par des travaux de laboratoire les plus divers sous la direction de M. H. GAULT. Qu'il me soit permis de ne pas oublier la bienveillance qu'il a mis à diriger ces recherches.

Je tiens à remercier Mme RAMART Lucas et M. AUBEL pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse aussi mes très vifs remerciements et l'expression de ma reconnaissance à la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, en la personne de son Vice-Président délégué, M. N. GRILLET, pour l'aide matérielle qu'elle a bien voulu m'accorder pour l'impression de ma thèse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ESTERS FORMYLACÉTIQUES

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous nous sommes proposé dans le présent travail d'étudier la condensation des éthers-sels β -aldéhydiques avec les aldéhydes acycliques et nous avons ainsi été amené à diriger nos premières recherches sur le premier terme de la série : l'éther formylacétique.

W. Wislicenus ⁽¹⁾ et, après lui, Pechmann ⁽²⁾ et Bindemann ⁽³⁾ préparent le dérivé sodé de cet éther en condensant le formiate et l'acétate d'éthyle en présence de sodium.

Plus tard, J. Decombe ⁽⁴⁾ effectue la condensation en présence d'éthylate de sodium.

W. P. et B. (cités) ont cherché à libérer l'éther formylacétique de son dérivé sodé par action des acides. Ces auteurs soulignent l'impossibilité d'obtenir ainsi l'éther formylacétique libre et, en fait, cet éther n'a pu être isolé jusqu'à présent.

L'éther formylacétique est en effet d'une extrême instabilité : il se condense très rapidement sur lui-même de telle sorte que dans les conditions où il pourrait prendre naissance, on recueille l'un ou l'autre des produits suivants ou leur mélange.

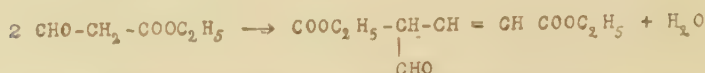
(1) Berichte **20**, p. 2.931.

(2) Berichte **25**, p. 1047.

(3) Liebigs A. **316**, p. 27.

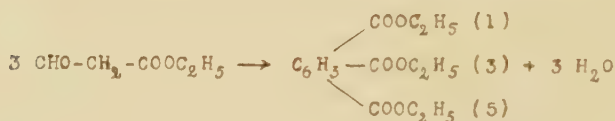
(4) Ann. de Chimie, X^e Série, **18**, p. 87 (1932).

1. — Ether formylglutaconique par action des acides dilués, à froid, sur le formylacétate d'éthyle sodé :



L'éther formylglutaconique est plus stable que l'éther formylacétique mais se condense sur lui-même plus ou moins rapidement, suivant sa pureté en éther diformylglutaconique.

2. — Ether trimésique, par action des acides dilués à chaud :



3. — Ether cumilique sous l'action de l'acide sulfurique concentré⁽⁵⁾.

De ce fait, les réactions de condensation de l'éther formylacétique ont été peu étudiées : elles ont porté le plus souvent sur son dérivé sodé dont l'éther formylacétique était libéré, par les acides, en présence du ou des corps avec lesquels il doit réagir.

Dans quelques cas où la vitesse de réaction de l'éther formylacétique avec le corps mis en présence est plus grande que la vitesse de condensation de l'éther sur lui-même, les auteurs ont enregistré des résultats positifs.

C'est ainsi qu'on a pu préparer l'oxime⁽⁶⁾ et la semicarbazone⁽⁷⁾ de l'éther formylacétique ainsi que l'éther diéthoxypropionique⁽⁸⁾ etc.

Quant à la condensation de l'éther formylacétique avec les aldéhydes elle n'a pas été, à notre connaissance, étudiée jusqu'à présent.

L'intérêt des condensations des éthers-sels β -aldéhydiques

(5) Lechmann, Liebigs A. 216, p. 284.

(6) Michael, Berichte, 38, p. 2096.

(7) Wislicenus, Liebigs A., 356, p. 45.

(8) J. Pharm. Soc. Japan., n° 545, p. 85-86 (1927).

α -monosubstitués n'est pas moins grand que celui des condensations de l'éther formylacétique lui-même. L'étude en est évidemment plus aisée, les éthers α -substitués étant des corps parfaitement stables.

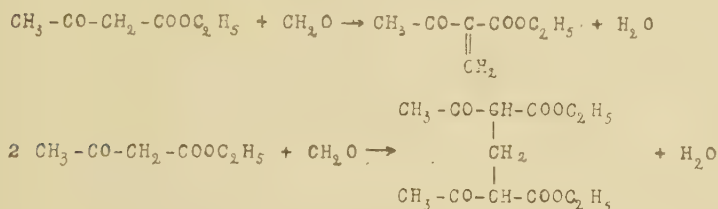
C'est ainsi qu'entre autres l'éther phénylformylacétique (qui est un éther formylacétique α -substitué) se prépare avec de bons rendements, suivant Wislicenus⁽⁹⁾, par condensation des éthers formique et phénylacétique en présence de sodium. Cet éther a été engagé dans bien des réactions mais nous n'avons trouvé dans la littérature aucune étude sur sa condensation avec les aldéhydes.

Ce n'est que dans une famille voisine, celle des éthers β -cétoniques qu'on trouve un grand nombre de travaux sur les condensations avec les aldéhydes.

La condensation des éthers β -aldéhydiques avec les aldéhydes est d'une proche parenté avec celle des éthers β -cétoniques. Nous avons suivi des méthodes analogues et obtenu, dans certains cas tout au moins, des résultats voisins.

Nous rappelons les principaux travaux de quelques auteurs sur la condensation du premier terme de la série : l'éther acétylacétique avec les aldéhydes et particulièrement avec l'aldéhyde formique.

Knœvenagel⁽¹⁰⁾, Wülfig⁽¹¹⁾ obtiennent des produits de condensation avec élimination d'eau :

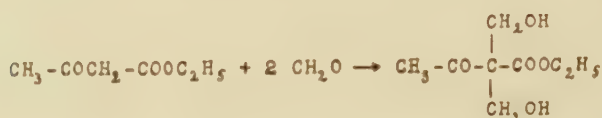


(9) Berichte, 20, p. 2930 et Liebigs A., 291, p. 147.

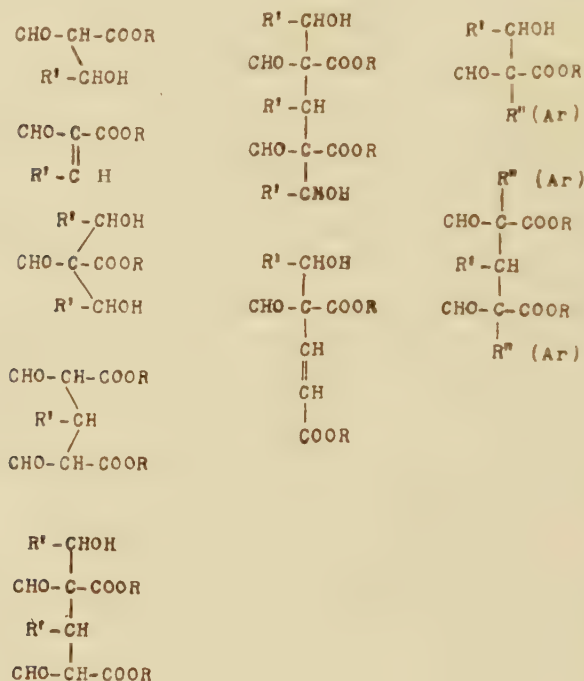
(10) Liebigs A., 281, p. 94.

(11) D. R. P. 80216, Frdl. 4, p. 1315.

Les premiers en date, H. Gault et J. Burkhard⁽¹²⁾ pour l'aldéhyde formique et H. Gault et T. Wendling⁽¹³⁾ pour l'acétaldéhyde, préparent les produits d'addition simple, sans élimination d'eau.



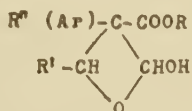
On peut prévoir, en transposant leurs conclusions, que la condensation avec les aldéhydes de l'éther formylacétique (série I) et des éthers formylacétiques α -monosubstitués (série II) est susceptible d'engendrer les composés suivants :



(12) *Bull.* (5), 5, p. 385 (1937).

(13) *Bull.* (5), 3, p. 53 et 369 (1936).

Il n'est pas exclu que les divers aldéhydes-alcools β peuvent aussi répondre à la constitution de β -epoxanols (Backes) ⁽¹⁴⁾ :



En cherchant à préparer des éthers phénylformylacétiques à divers radicaux esters, nous avons noté un échange de radicaux entre les éthers formiques et phénylacétiques employés, sous l'influence de l'éthylate de sodium.

Nous n'avons trouvé dans la littérature que les travaux de Lapworth et Hann ⁽¹⁵⁾ et de Cohen et Briggs ⁽¹⁶⁾, qui presque en même temps et dans un but de recherches optiques, ont condensé le formiate d'éthyle avec le phénylacétate de menthyle en présence de sodium. Ils obtiennent un échange de radicaux entre les deux éthers avec formation de phénylformylacétate d'éthyle et de phénylformylacétate de menthyle.

Nous n'avons pas trouvé de mention bibliographique sur une réaction analogue en présence d'éthylate de sodium.

(14) *C. R.*, 200, p. 1669 (1935).

(15) *Proceedings of the Chemical Soc.*, n° 253, p. 144 (1902).

(16) Les mêmes, n° 254, p. 172 (1902).

CHAPITRE I

SUR L'ETHER FORMYLACETIQUE

Il nous a paru intéressant de reprendre les recherches effectuées sur l'éther formylacétique par les différents auteurs dont nous avons cité les travaux dans la partie bibliographique, dans le but sinon d'isoler l'éther formylacétique, du moins d'en préparer des mélanges à teneur suffisamment élevée qui puissent être utilisés directement comme matières premières.

La méthode classique de préparation de l'éther formylacétique consiste à condenser les éthers formique et acétique en présence, soit de sodium, soit d'éthylate de sodium.

Or l'acétate d'éthyle se condense sur lui-même, en présence de sodium ou d'éthylate de sodium, avec formation d'éther acétylacétique :



Le formiate d'éthyle se décompose, plus ou moins rapidement, sous l'action du sodium ou de l'éthylate de sodium en donnant comme terme final de la réaction, du formiate de sodium.

La condensation des éthers formique et acétique fournit donc un mélange d'au moins trois corps.

Si la présence du formiate de sodium dans la matière première n'entraîne pas de difficultés pour la séparation des produits de transformation ultérieure de l'éther formylacétique, il n'en est pas de même de l'éther acétylacétique. Sa présence dans le mélange doit être évitée, ou tout au moins réduite à une proportion aussi faible que possible. L'éther acétylacétique subit, en effet, les mêmes transformations chimiques que

l'éther formylacétique sous l'influence des réactifs auxquels le mélange peut être soumis par la suite. Le mélange ainsi obtenu est impossible à séparer autrement qu'à l'état de dérivés d'où on ne peut plus régénérer sans décomposition le produit de départ.

Nous avons donc cherché à définir les conditions expérimentales dans lesquelles la condensation éther formique-éther acétique engendre un produit brut de réaction, à faible teneur en éther acétylacétique sodé.

Nous rappelons que Wislicenus effectue la condensation en faisant agir, à basse température, le sodium en poudre sur un mélange d'éthers formique et acétique.

Une condensation effectuée en suivant ces indications nous a fourni un produit qui, analysé par une méthode que nous exposons ultérieurement, répondait à la composition suivante:

Ether formylacétique sodé	50 %
Ether acétylacétique sodé	30 %
Formiate de sodium	20 %

Il est impossible d'enrichir la matière première en éther formylacétique par purification physique, les traitements à l'alcool absolu dans lequel l'éther formylacétique sodé est insoluble, étant très laborieux et détruisant une grande partie du dérivé sodé. Les résultats obtenus sont très médiocres.

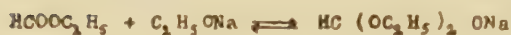
Il y a intérêt à substituer au sodium l'éthylate de sodium dont l'action destructive sur l'éther formique est moins rapide.

Les condensations en présence d'éthylate de sodium en milieu alcoolique ayant donné de très mauvais rendements en éther formylacétique sodé, il importe d'éviter tout excès d'alcool au cours de la préparation de l'éthylate de sodium.

Au cours de nos essais relatifs à l'action de l'éthylate de sodium, exempt d'alcool, en milieu étheré anhydre, sur le formiate d'éthyle, nous avons observé la formation lente, à côté du formiate de sodium, d'un précipité volumineux qui ne peut être séparé du milieu de la réaction sans décomposition avec formation, soit de formiate de sodium, soit d'éthylate de sodium. En ajoutant de l'acétate d'éthyle à la suspension éthé-

rée de ce précipité, on obtient un mélange renfermant toujours une proportion importante d'éther formylacétique sodé.

Nous sommes de ce fait amené à admettre que ce solide est de l'orthoformiate d'éthyle sodé $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ONa}$, sans avoir d'ailleurs pu faire aucune détermination analytique en raison même de l'instabilité du produit :



C'est à cause de son instabilité et de sa faible vitesse de formation, inférieure à la vitesse de condensation de l'éther acétique sur lui-même, que nous avons toujours constaté la formation d'éther acétylacétique sodé à côté d'éther formylacétique sodé. Il ne faut pas songer à rendre plus complète la formation de l'orthoforme en augmentant la proportion de l'éther formique par rapport à l'éthylate de sodium, en fait on hâte la décomposition de ce dernier avec formation de formiate de sodium.

Nous exposons ci-après celles de nos recherches qui nous ont donné les meilleurs résultats pour la condensation des éthers formique et acétique. Nous spécifions tout d'abord qu'il est essentiel de ne mettre en œuvre que des matières premières aussi pures que possible. En particulier il est indispensable d'éviter toute trace d'eau.

L'éther acétique employé est le produit pur du commerce, redistillé sur du chlorure de calcium fondu. L'éther formique est préparé par éthérification directe de l'acide formique.

Ether formylacétique sodé

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool au sein de l'éther absolu, en opérant, par exemple, sur les quantités suivantes :

Sodium	11.5 g. (1/2 at.)
Alcool absolu.....	23 g. (1/2 mol.)
Ether absolu.....	200 cc.

On commence par pulvériser le sodium en présence de toluène suivant la technique connue. Le sodium est alors lavé par décantation, à l'éther absolu et l'on ajoute finalement l'alcool, par petites portions.

L'éthylate de sodium formé, on refroidit à -17° par un mélange réfrigérant de glace et de sel et on introduit par petites portions en agitant à la main :

Ether formique refroidi à -15° 44 g. (1/2 mol. + 20%)

La durée de l'addition est de 1/2 h. On abandonne ensuite 3 h. à -15° et on observe la formation lente d'un précipité qui occupe tout le volume de l'éther.

On ajoute enfin par petites portions, en agitant énergiquement après chaque addition :

Ether acétique refroidi à -15° 44 g. (1/2 mol.)

et on abandonne 3 h. à -15° et 12 h. à la température ordinaire. A ce moment, on essore très rapidement à l'abri de l'humidité le solide précipité, on lave deux fois à l'éther anhydre et sèche dans le vide sulfurique. On recueille 55 gr. d'une poudre blanche très avide d'eau. L'éther formylacétique brut ainsi obtenu renferme :

Ether formylacétique sodé.....	63 %
Ether acétylacétique sodé.....	23 %
Formiate de sodium.....	12 %

DÉCOMPOSITION DE L'ETHER FORMYLACÉTIQUE SODÉ PAR LES ACIDES

Nous avons cherché à libérer l'éther formylacétique à partir de son dérivé sodé par les acides à basse température, en présence d'éther. Nous avons employé, à différentes concentrations, les acides acétique, sulfurique et chlorhydrique.

On observe dans tous les cas la formation de l'éther formylacétique par la coloration rouge cerise qu'il donne avec le

perchlorure de fer. Cette formation est passagère car l'éther formylacétique se transforme rapidement en éther formylglutaconique qui donne avec le perchlorure de fer une coloration bleu violet. De sorte que le produit recueilli finalement est l'éther formylglutaconique (voir Partie bibliographique).

Cette transformation est plus rapide en présence qu'en l'absence de perchlorure de fer et sa durée n'est jamais supérieure à 5-6 minutes. En prolongeant l'action des acides et en travaillant à température plus élevée, on obtient de l'éther trimésique fondant à 133°.

La condensation de l'éther formylacétique sur lui-même avec formation d'éther formylglutaconique a lieu aussi lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans l'éther formylacétique sodé recouvert d'éther anhydre.

Quelles que soient les conditions dans lesquelles nous nous soyons placé et malgré que nous ayons multiplié les essais, nous n'avons pu réussir en aucun cas à isoler l'éther formylacétique. Nous sommes néanmoins parvenu à en préparer une solution benzénique stable pendant 2 h. Ce fait intéressant n'a pas été signalé jusqu'à présent et nous croyons utile de décrire la technique à laquelle nous nous sommes arrêté.

On prépare une suspension refroidie à + 8° de :

Ether formylacétique sodé.....	10 gr.
Benzène	20 cc.

On ajoute 40 cc. d'acide sulfurique à 25 % refroidi à + 5°. On agite en maintenant une température comprise entre 8° et 10° et on décante rapidement. On extrait une deuxième fois la couche aqueuse avec 10 cc. de benzène, et on lave rapidement les solutions benzéniques réunies à l'eau. On sèche finalement sur sulfate de magnésium.

On suit la transformation de l'éther formylacétique au perchlorure de fer. La coloration obtenue sur une prise prélevée sur la solution benzénique au bout de 2 h. est encore rouge. A partir de ce moment, la coloration vire du rouge au bleu et au bout de 1/2 h., on n'observe que la coloration bleu violet caractéristique de l'éther formylglutaconique.

Nous avons cherché à isoler l'éther formylacétique par évaporation rapide à la température ordinaire, dans le vide, de la solution benzénique fraîchement obtenue. On obtient uniquement des cristaux d'éther formylglutaconique. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà indiqué, ce dernier est lui-même instable. Des cristaux d'éther formylglutaconique pur (F. 55°) se sont transformés totalement en éther diformylglutaconique (colorant en rouge le perchlorure de fer) en tube scellé à l'abri de l'humidité en 48 h. L'éther formylglutaconique moins pur se condense en éther diformylglutaconique en moins de 24 h.

DOSAGE DE L'ETHER FORMYLACÉTIQUE SODÉ BRUT

En considérant le produit obtenu par la condensation des éthers formique et acétique, en présence de sodium ou d'éthylate de sodium comme un mélange de formiate de sodium et d'éthers formylacétique et acétylacétique sodés, on peut imaginer une méthode analytique permettant de déterminer approximativement la proportion de ces 3 sels dans le mélange.

On effectue deux titrages acides successifs en présence de phénolphthaléine et d'héliantine : par différence on calcule la proportion du formiate de sodium.

On attaque une nouvelle prise par un acide (p. ex. SO_4H_2) extrait à l'éther et évapore l'éther ; le résidu pesé est un mélange d'éther acétylacétique et d'éther formylacétique (sous forme d'éther formylglutaconique) on distille ce résidu dans le vide en arrêtant la distillation dès que tout l'éther acétylacétique a passé. On en déduit la proportion d'éther acétylacétique et par différence avec le poids des deux éthers, celle de l'éther formylacétique.

Cette méthode, malgré son imprécision, donne tout au moins des indications approximatives sur la composition du mélange. En vérité, les indications qu'elle fournit sont trop fortes pour ce qui concerne la proportion d'éther formylacétique dans le mélange.

Nous avons indiqué dans ce chapitre la composition moyen-

ne en suivant, pour la condensation, la technique de Wislicenus et celle obtenue en suivant notre mode opératoire, opération qui nous conduit à un mélange plus riche en éther formylacétique sodé que celui obtenu suivant Wislicenus.

CHAPITRE II

CONDENSATION DE L'ETHER FORMYLACETIQUE AVEC LE FORMALDEHYDE

Nous rappelons la parenté des éthers β -cétoniques et de l'éther formylacétique. De là le grand intérêt que nous avons attaché à l'étude des condensations de cet éther avec les aldéhydes et particulièrement avec l'aldéhyde formique : nous pouvions en particulier escompter la formation, par addition, d'une série de dérivés méthylolés de l'éther formylacétique. L'éther formylacétique n'étant pas stable, nous avons utilisé comme matière première son dérivé sodé d'où on libère l'ester par les acides en présence de formaldéhyde en employant comme agent de condensation, tantôt l'acétate de sodium, tantôt le carbonate de potassium. Cependant, il était à craindre que la vitesse de condensation de l'éther formylacétique sur lui-même ne fût plus grande que sa vitesse de condensation avec l'aldéhyde formique et ces craintes se sont révélées justifiées au cours de nos essais de condensation.

Au cours de l'étude expérimentale que nous exposons dans ce chapitre, nous n'avons pas pu établir la constitution des produits obtenus. Nous n'avons pu en effet en préparer les dérivés habituels et faute de temps nous n'avons pas entrepris leur étude en vue de l'obtention de dérivés purifiables.

En effet, la matière première contient de l'éther acétylacétique dont les produits de transformation accompagnent les produits de condensation de l'éther formylacétique. Les déterminations analytiques effectuées sur les mélanges ainsi obtenus n'ont évidemment qu'une signification relative.

Il est d'autre part impossible de séparer ces mélanges qui se présentent sous forme d'huiles visqueuses incristallisables et indistillables même sous vide poussé.

Nous exposons nos recherches en les groupant suivant la nature de l'agent de condensation employé et la proportion moléculaire de formol par rapport à l'éther formylacétique.

Condensations effectuées en présence d'acétate de sodium

CONDENSATION D'UNE MOLÉCULE D'ETHER FORMYLACÉTIQUE AVEC DEUX MOLÉCULES DE FORMALDÉHYDE

On libère l'éther formylacétique à l'aide d'acide acétique en quantité calculée, l'acétate de sodium formé servant d'agent de condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formylacétique sodé..	25 gr. (1 mol.)
Acide acétique pur.....	11 gr. (1 mol.)
Formol à 35,7 % en vol....	36,5 cc. (2 mol. + 20 %)

On mélange l'aldéhyde formique et l'acide acétique et refroidit à -10° . On ajoute, rapidement en 1-2 minutes, le dérivé sodé par portions de 10 gr. en veillant à ce que la température ne dépasse pas 0° . On suit la réaction au perchlorure de fer, en maintenant toujours la température vers 0° . La coloration rouge qu'on observe au début s'affaiblit peu à peu et est à peine sensible au bout de 1 h. On sature par le sulfate d'ammoniaque et extrait à deux reprises à l'éther. Les solutions éthérées réunies sont lavées une fois avec une petite quantité d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque et séchées sur sulfate de magnésium. On évapore l'éther d'abord en chauffant, au bain d'eau à 40° , puis finalement dans le vide sulfurique.

Il reste un résidu, huile jaune très visqueuse (H_1) qui ne colore que très faiblement le perchlorure de fer en rose pâle et qui dégage une odeur de formol. Par ailleurs, la présence de formol dans l'huile est confirmée par la formation rapide de méthylène-aniline avec l'acétate d'aniline.

L'huile soumise à la distillation dans le vide se décompose complètement avec départ de formol. On ne note pas de palier de température et le distillat cristallise partiellement. On sépare par purification de l'éther trimésique.

Détermination analytique sur H₁

Dosage de C et H

s	:	0,335	0,307	0,260	0,255
CO ₂	:	0,606	0,567	0,485	0,480
H ₂ O	:	0,214	0,196	0,175	0,167
trouvé % C	:	49,34	50,4	50,87	51,2
% H	:	7,15	7,09	7,47	7,27

On voit que le % de C va en augmentant d'un essai de combustion à l'autre, probablement en raison de pertes de formaldéhyde.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s, 1.074 ; CH₃COOH : 30.632 ; Δ : 0°68 ; trouvé M = 201.

Ces résultats ne nous permettent pas de fixer la constitution du produit. Celui-ci, comme nous l'avons vu, n'est pas pur et en plus perd du formol. Nous avons cherché à en préparer un dérivé en vue de sa purification, et c'est dans ce but que nous avons essayé l'action de la phénylhydrazine.

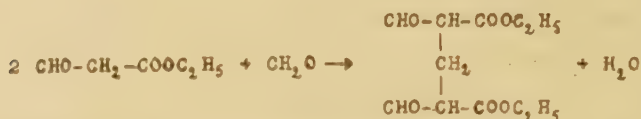
Action de la phénylhydrazine.

La phénylhydrazine, que ce soit en milieu alcoolique, éthéré ou chloroformique décompose l'huile H₁ avec formation d'un mélange mal défini. Le seul produit qu'on isole après purification est de la méthylène-phénylhydrazine C₆H₅NHN = CH₂. La présence de ce dérivé du formol, dans le mélange, indique que la phénylhydrazine décompose le produit avec formation, entre autres produits, de CH₂O.

CONDENSATION DE UNE MOLÉCULE D'ÉTHÉR FORMYLACÉTIQUE
AVEC UNE DEMI-MOLÉCULE DE FORMALDÉHYDE.

Nous avons vu que la condensation d'une molécule d'éther formylacétique avec deux molécules de formol

donne naissance à un produit perdant facilement CH_2O . Dès lors il était intéressant de condenser l'éther formylacétique avec un défaut de formol dans le but d'obtenir l'éther méthylène-bis-formylacétique.



On opère sur les quantités suivantes en suivant la technique décrite pour l'essai précédent.

Ether formylacétique sodé	35 g. (1 mol.)
Acide acétique aqueux à 50 %	31 g. (1 mol.)
Formol à 35 % en vol.	13 cc. (1/2 mol.)

On obtient finalement une huile visqueuse (H_2) ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer, n'ayant pas l'odeur du formaldéhyde et donnant avec l'eau de brome, la réaction, positive de la double liaison.

Les réactifs azotés de la fonction CHO (phénylhydrazine et son acétate, ClH de semi-carbazide) sont sans action.

Essai de saponification de l'huile H_2 par la potasse. — On agite à la température ordinaire, pendant quelques jours, un mélange de

Huile H_2	7 g.
Lessive de potasse à 20 %	4 g.

L'huile est presque entièrement entrée en solution. On filtre sur filtre mouillé à l'eau et acidifie le filtrat par HCl . Par évaporations répétées dans le vide, au bain d'eau à 40° , avec addition au résidu d'eau distillée, on élimine l'excès d'acide chlorhydrique. On remarque pendant les évaporations un départ de gaz carbonique.

Il reste finalement un résidu brun qui est extrait avec une solution éthéro-alcoolique 1 à 1. La solution est évaporée dans le vide et le résidu est séché dans le vide à 50° . On obtient une poudre brune très hygroscopique se liquéfiant immédiatement

à l'air. Le produit est acide au bicarbonate et fond mal aux environs de 130°.

Cet acide n'est manifestement pas assez pur pour qu'il puisse être soumis aux déterminations analytiques.

Déterminations analytiques sur l'huile H₂ :

Dosages de C et H s : 0,303 et 0,252 ; CO₂ : 0,591 et 0,495 ; H₂O : 0,213 et 0,165.

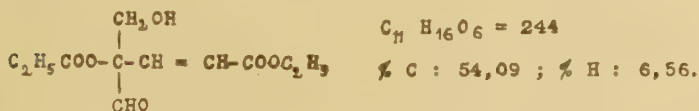
Trouvé % C : 53,2 et 53,5 ; % H 7,86 et 7,27.

Poids moléculaire (eryoscopie dans l'acide acétique).

s : 0,750 ; CH₃CO₂H : 27,800 ; Δ : 0°43.

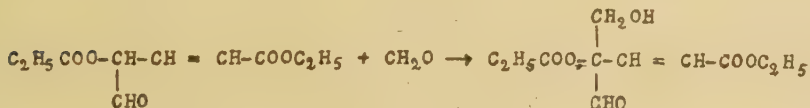
Trouvé : M = 263.

Ces chiffres sont assez rapprochés de ceux que donne l'éther monométhylol-formylglutaconique.



Le produit contient une double liaison et ne doit pas colorer le perchlorure de fer. En plus cet éther doit donner à la saponification un diacide perdant facilement CO₂ tout en conservant une fonction acide.

Quant au mécanisme de sa formation, nous nous reportons à ce que nous disions au début de ce chapitre. Si la vitesse de formation de l'éther formylglutaconique est plus grande que celle de la condensation de l'éther formylacétique avec le formol, l'éther formylglutaconique formé est susceptible de se condenser lui-même avec CH₂O pour donner un dérivé méthylolé.



Néanmoins l'impossibilité de préparer des dérivés nous empêche de conclure.

Condensations effectuées en présence de carbonate de potassium

CONDENSATION D'UNE MOLÉCULE D'ÉTHER FORMYLACÉTIQUE AVEC DEUX MOLÉCULES DE FORMALDÉHYDE

On libère l'éther formylacétique par l'acide chlorhydrique en quantité calculée et on ajoute au mélange obtenu du carbonate de potassium comme agent de condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formylacétique sodé.....	96 g. (1 mol.)
Acide chlorhydrique concentré..	66 g. (1 mol.)
Formol à 40 % en vol.....	140 cc. (2 mol. + 20 %)
Solution de carbonate de potassium à 25 %	

On mélange l'acide chlorhydrique et le formol à froid et après refroidissement à -15° , on ajoute en une fois l'éther formylacétique sodé finement pulvérisé. La réaction est exothermique et immédiate, la température monte rapidement à -3° . On ajoute sans attendre la solution de carbonate de manière à avoir un excès de 2 g. de carbonate.

On suit la réaction au perchlorure de fer. Au bout de 40 m. la solution ne donne plus de coloration. On extrait à l'éther, sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium et chasse l'éther dans le vide. Le résidu huileux retient de l'eau. On le sature avec du sulfate d'ammonium pulvérisé et reprend à l'éther. On évapore l'éther après avoir séché sur P_2O_5 . Le résidu se présente sous forme d'une huile jaune très visqueuse (H_3).

Acétylation

On mélange à la température ordinaire :

Huile H_3	15 g.
Chlorure d'acétyle	8 g.
Ether anhydre	20 cc.

On observe immédiatement un dégagement d'acide chlorhydrique et on abandonne pendant trois jours à la température ordinaire. On verse alors la solution homogène sur un mélange de bicarbonate et de glace et extrait à l'éther. La solution éthé-

rée est lavée successivement au bicarbonate, à l'eau, à l'acide sulfurique dilué, et à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium, et évapore l'éther.

On recueille 15 g. d'une huile très visqueuse se décomposant complètement à la distillation sous vide sans donner de distillat avec palier de température.

Déterminations analytiques sur l'huile H_3 :

Dosages de C et H s : 0,249 et 0,2675 ; CO_2 0,459 et 0,499, H_2O 0,160 et 0,169.

Trouvé % C 50,3 et 50,87 ; % H 7,11 et 7,02.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s : 0,532 CH_3 CO_2H 24,529 ; Δ : 0,31 ; trouvé M = 291.

Ces résultats et l'absence de dérivés caractéristiques ne nous permettent pas de fixer la constitution de l'huile H_3 .

CONDENSATION DE L'ÉTHER FORMYLACÉTIQUE AVEC UN GRAND EXCÈS DE FORMALDÉHYDE

Nous avons pensé augmenter, par l'emploi d'un excès de formol, la vitesse de condensation de l'éther formylacétique avec le formol jusqu'à ce qu'elle dépasse celle de l'éther formylacétique sur lui-même, de manière à obtenir un produit de condensation de l'éther formylacétique et non pas de l'éther formylglutaconique.

On opère sur les quantités suivantes en suivant le même mode opératoire que pour l'essai précédent :

Ether formylacétique sodé.....	90 g. (1 mol.)
Acide chlorhydrique concentré..	65 g. (1 mol.)
Formol à 40 % en vol.....	350 cc. (5 mol.+20 %)
Solution de carbonate de potassium à 25 %.	

On recueille finalement une huile jaune, visqueuse, ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer, et partiellement soluble dans l'eau.

On la sépare par l'eau en deux parties, l'une insoluble H_4 , l'autre soluble H_5 dont aucune ne donne de coloration avec le perchlorure de fer. La partie soluble dégage une légère odeur de formol.

Déterminations analytiques sur l'huile H₄

Dosage de C et H :

s : 0,273; CO₂ : 0,495; H₂O : 0,196; trouvé % C 49,5; % H 7,98.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s : 0,584; CH₃ CO₂H : 27,470; Δ : 0°482; trouvé M = 175.

Ces résultats ne nous permettent pas d'attribuer une formule de constitution à l'huile H₄.

Déterminations analytiques sur l'huile H₅ :

Dosages de C et H :

s : 0,301; 0,252; CO₂ : 0,533; 0,452; trouvé : % C. 48,1 48,9.
% H 7,3, 6,3.

H₂O : 0,198 ; 0,166 ;

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s : 0,705 et 0,522; CH₃ CO₂H : 34,689 et 26,009; Δ : 0°325 et 0°35.

Trouvé : M : 243 et 223.

Les résultats analytiques obtenus avec H₅ sont peu concordants. Nous expliquons ces différences par une décomposition du produit avec dégagement de formaldéhyde. Nous ne sommes pas en droit d'assigner une formule de constitution à l'huile H₅. Nous pensons néanmoins qu'il pourrait s'agir d'éther diméthylol-formylacétique, en raison, en particulier, de la solubilité du produit dans l'eau.

Calculé pour l'éther diméthylol-formylacétique.

CHO.C (CH₂OH)₂ COOC₂H₅; C₇H₁₂O = 176; % C 47,7; % H 6,82.

Conclusions.

Nous obtenons par condensation de l'éther formylacétique avec le formol, des dérivés méthylolés dérivant de l'éther formylglutaconique. L'éther formylacétique s'est donc d'abord condensé sur lui-même et le produit formé s'est, lui, condensé à son tour avec l'aldéhyde formique.

Ce qui nous fait attribuer à nos corps résultant de ces condensations une formule bimoléculaire est le fait que, quelle que soit la proportion de formol employée, on aboutit à des pro-

duits ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer et, par conséquent, ne contenant plus d'hydrogène au carbone en α par rapport à la fonction aldéhyde. Or, il est impossible d'imaginer un produit de condensation simple d'une molécule de formol et de deux molécules d'éther formylacétique qui ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer.

L'absence de dérivés de la fonction aldéhyde ne nous surprend pas. Nous verrons par la suite que dans tous les cas où une fonction CHO se trouve en β par rapport à un CH_2OH et que le carbone en α ne supporte plus d'hydrogène, les réactifs, azotés sont sans action, à moins que leur action n'ait comme conséquence la décomposition de la molécule.

CHAPITRE III

CONDENSATION DE L'ETHER FORMYLACETIQUE AVEC L'ACÉTALDEHYDE

Ether éthylol-formylglutaconique



Les essais de condensation avec l'acétaldéhyde ont été inspirés par les mêmes raisons que celles qui nous ont guidé au cours de nos recherches avec l'aldéhyde formique. Aussi avons-nous suivi un mode opératoire analogue : libération de l'éther formylacétique, *en présence d'acétaldéhyde*, à partir de son dérivé sodé en employant le carbonate de potassium comme agent de condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formylacétique sodé.....	35 g. (1 mol.)
Acide chlorhydrique concentré.....	25 g. (1 mol.)
Acétaldéhyde fraîchement distillé....	35 g. (excès)
Eau	90 g.
Solution de carbonate de potassium à 25 %	

On prépare une solution aqueuse d'acétaldéhyde à froid et on ajoute l'acide chlorhydrique. On refroidit à -15° et ajoute en une fois le dérivé sodé finement pulvérisé. La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et la température monte à -7° . On ajoute sans attendre, la solution de carbonate de manière à avoir un excès de 2 g. de carbonate après neutralisation de l'excès d'acide chlorhydrique. On suit la réaction au perchlorure de fer. De rouge la coloration passe,

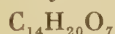
au bout d'un quart d'heure, au rose et disparaît complètement au bout de 2 heures.

Pendant toute la durée de la réaction, on agite mécaniquement. On extrait l'émulsion à l'éther et la couche étherée décantée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée dans le vide à la température ordinaire. On recueille 17 g. d'une huile jaune (H_6), visqueuse, à odeur intense de paraldehyde. Elle ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer et donne la réaction positive de la double liaison avec l'eau de brôme.

Il est impossible de distiller cette huile même sous vide très poussé. On observe dans tous les cas une décomposition abondante accompagnée de résinification sans aucun palier de température à la distillation.

Action du chlorure d'acétyle en présence de pyridine.

Acétate de l'éther éthylol-formylglutaconique



On ajoute à une solution refroidie à 0° de 50 g. d' H_6 dans 100 g. de pyridine distillée sur la potasse, 35 g. de chlorure d'acétyle par petites portions. Il se précipite du chlorhydrate de pyridine et la masse prend une coloration rouge.

On abandonne 7 heures à la température ordinaire et ensuite verse le produit de la réaction dans un mélange d'acide sulfurique et de glace, puis on extrait à l'éther.

On recueille après élimination de l'éther et de la paraldehyde dans le vide à 50°, 21 g. d'une huile très visqueuse qui ne colore pas le perchlorure de fer et qui donne avec l'eau de brôme la réaction de la double liaison.

On fractionne 20 g. de cette huile sous vide et recueille quatre fraction :

1°	83°/0,3 mm. — 110°/0,5 mm.....	1 g.
2°	110°/0,5 mm. — 154°/0,7 mm.....	3 g.
3°	154°-160-164°/0,7 mm.— 171/0,5 mm.	8 g.
4°	171-183°/0,5 mm. — 190°/3,0 mm.	

(dec.)	4 g.
Résidu et pertes	4 g.

20 g.

On redistille la troisième fraction (7 g. sous 0,7 mm.) et on recueille trois fractions :

1° Jusqu'à 160°	1,5 g.
2° 160°-163°	4 g.
3° 163°-167°	0,8 g.
Résidu et pertes	0,7 g.

7,0 g.

La fraction 2 est une huile incolore qui ne colore pas le perchlorure de fer et décolore l'eau de brome.

Déterminations analytiques sur la fraction 2 ($E_{0,7}$ 160-163) :

Dosages de C et H :

s	0,307	0,2615	trouvé	% C	% H
CO ₂	0,631	0,5345	.	56,06	6,98
H ₂ O	0,192	0,168		55,74	7,11

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s : 0,442 et 0,468; acide acétique : 15,964 et 24,262;

Δ : 0,37 et 0,26.

trouvé M : 292 et 300.

Calculé pour l'acétate de l'éther éthylformylglutaconique :

C₁₄ H₂₀ O₇ = 300 ; % C 56,00 ; % H 6,67

La condensation de l'éther formylacétique avec l'acétaldéhyde effectuée dans les conditions expérimentales que nous venons d'exposer conduit à l'éther éthylol-formylglutaconique et non pas à l'éthylol-formylacétique.

Il est vraisemblable que la vitesse de condensation de l'éther formylacétique sur lui-même avec formation d'éther glutaconique est plus grande que celle de la condensation de l'éther formylacétique avec l'acétaldéhyde. Dans ces conditions c'est l'éther formylglutaconique qui se condense avec l'acétaldéhyde avec la formation du produit normal d'addition : l'éther éthylol-formylglutaconique. La deuxième phase de la réaction : condensation de l'éther formylglutaconique avec l'aldéhyde

acétique doit avoir une très grande vitesse car nous n'avons pas remarqué la coloration bleue au perchlorure de fer, caractéristique de l'éther. Ceci ne nous surprend pas. Nous avons déjà signalé sa grande réactivité mise en évidence par le fait qu'il se condense sur lui-même en absence de tout agent de condensation pour donner de l'éther diformylglutaconique.

ACTION DES RÉACTIFS AZOTÉS DE LA FONCTION ALDÉHYDE
SUR L'ACÉTATE

L'hydrate d'hydrazine est sans action à froid. A chaud il résinifie le produit.

La phénylhydrazine à froid est aussi sans action. Par contre à chaud, il y a coupure du radical acétyle avec formation d'acétylphénylhydrazide (F. 125°).

Comme pour les produits de condensation de l'éther formyl-acétique avec le formol, il n'a pas été possible d'isoler dérivés azotés définis de la fonction CHO.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE A CHAUD SUR L'ACÉTATE

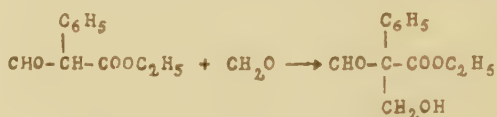
L'acide chlorhydrique à 50 % à l'ébullition décompose l'acétate avec dégagement de CO_2 et résinification. Par purification alcoolique de la résine, on recueille des traces d'un solide acide.

CHAPITRE IV

CONDENSATION DE L'ETHER PHENYLFORMYLACETIQUE AVEC LE FORMALDEHYDE

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence les difficultés d'emploi comme matière première de l'éther formylacétique en vue de sa condensation avec les aldéhydes. L'éther phénylformylacétique, produit de substitution de l'éther formylacétique, ne présente, par contre, aucune difficulté d'emploi, étant stable et facile à préparer.

Nous avons entrepris l'étude de la condensation de l'éther phénylformylacétique avec CH_2O dans le but d'obtenir le produit d'addition directe : l'éther méthylol-phénylformylacétique (éther formyltropique).



1. — Ether phénylformylacétique.

L'éther phénylformylacétique a été préparé suivant Wislicenus par condensation des éthers formique et phénylacétique en présence soit de sodium soit (en modifiant cette méthode) d'éthylate de sodium de préférence exempt d'alcool. L'emploi du sodium favorise en effet la formation de produits de condensation supérieurs indistillables et le rendement diminue de ce fait.

Il faut éviter de distiller de trop grandes quantités d'éther phénylformylacétique à la fois. Si l'on n'observe pas cette précaution, il se forme une quantité notable de résines, indistillables.

Dans le mode opératoire que nous décrivons plus loin, nous opérons sur des quantités telles que la distillation du produit final s'effectue dans les conditions les meilleures.

Mode opératoire :

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool en milieu étheré anhydre, suivant la technique connue, à partir des quantités suivantes :

Sodium en poudre.....	11,5 g. (1/2 at.)
Alcool absolu.....	23 g. (1/2 mol.)
Ether anhydre.....	100 cc.

On refroidit à -15° et on fait couler un mélange de

Formiate d'éthyle.....	44 g. (1/2 mol. + 20 %)
Phénylacétate d'éthyle.....	82 g. (1/2 mol.)
Ether anhydre.....	100 cc.

par petites portions de 20 cc. en agitant après chaque addition. Toute la solution étherée est ajoutée en l'espace d'une demi-heure.

On ne peut pas éviter pendant la condensation une légère décomposition de l'éther formique par l'éthylate de sodium. Elle est d'autant plus faible que la température est plus basse.

On observe au bout de 20 minutes une entrée presque totale en solution de l'éthylate de sodium : c'est l'indice apparent de la fin de la réaction; le phénylformylacétate d'éthyle sodé étant soluble dans l'éther. Si l'on traite à ce moment le produit brut de la réaction, le rendement final en éther phénylformylacétique est de 75 %. Lorsqu'au contraire on abandonne la solution à elle-même, à froid, pendant 2-3 heures, le rendement peut atteindre 90 %.

Dans quelques-uns de nos essais, nous avons abandonné la solution étherée de l'éther phénylformylacétique sodé pendant 24-48 heures, à la température ordinaire. Nous avons noté une diminution notable du rendement en éther phénylformylacé-

tique en même temps qu'il se précipite le dérivé sodé d'un produit de polymérisation de l'éther phénylformylacétique.

Une première méthode de traitement consiste à extraire le dérivé sodé de sa solution étherée par l'eau glacée. Après décantation, on acidifie la couche aqueuse avec de l'acide sulfurique à 10 % glacé. Extrait à l'éther, lave la couche étherée à l'eau, sèche sur sulfate de magnésium, chasse l'éther et distille dans le vide. Cette méthode permettant de séparer l'éther phénylformylacétique de l'éther phénylacétique, la distillation finale ne comporte que très peu de produit de tête. On obtient ainsi des résultats satisfaisants à condition d'opérer très vite, ce qui n'est pas toujours facile à cause des émulsions qui se forment au cours de l'extraction étherée. Si l'on opère moins rapidement, on risque la formation de produits de condensation supérieurs qui diminuent le rendement.

Une deuxième méthode de traitement consiste à décomposer directement à 0° la solution étherée du dérivé sodé par l'acide sulfurique à 10 %. On décante, lave la solution étherée à l'eau, sèche, chasse l'éther et fractionne dans le vide. On obtient ainsi un produit moins pur que le précédent parce qu'il renferme des petites quantités de phénylacétate d'éthyle.

On emploiera donc le premier mode de séparation quand on cherche à obtenir un éther chimiquement pur au détriment du rendement. L'éther phénylformylacétique employé pour nos essais passait à la distillation à 139-140°/16 mm. Il est coloré par le perchlorure de fer en milieu alcoolique en bleu violet et est entièrement soluble dans la soude diluée.

2. — Description d'une condensation de l'éther phénylformylacétique avec le formol.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether phénylformylacétique.....	100 g
Formol à 35 % en vol.....	120 g.
Carbonate de potassium en solution dans 5 g. d'eau..	3 g.

On ajoute à l'éther phénylformylacétique la solution de

carbonate en une fois, puis, en agitant, le formol, après avoir refroidi à 10°.

Il se produit un échauffement notable et au bout de 10 minutes la température atteint 35°. On la ramène à 10° en refroidissant et continue à agiter pendant 1 heure. A ce moment une prise d'essai n'est plus colorée par le perchlorure de fer en milieu alcoolique, ce qui indique la fin de la réaction.

On extrait à l'éther le produit hétérogène de la réaction, lave à plusieurs reprises à l'eau pour éliminer le formol, sèche sur sulfate de magnésium et chasse l'éther à la température ordinaire dans le vide.

Le liquide sirupeux résiduaire est incolore et laisse percevoir une légère odeur de formaldéhyde. Il n'est pas immédiatement coloré par le perchlorure de fer, cependant il se développe une coloration gris bleutée au bout d'une heure en milieu alcoolique en présence de perchlorure de fer.

Le liquide ne tarde pas à cristalliser après élimination des dernières traces d'éther dans le vide sulfurique. La cristallisation, à cause de la grande viscosité du milieu, est lente et demande, pour être à peu près complète, de 2 à 3 jours.

Il n'est pas possible de recristalliser le solide obtenu. Il n'est pas stable à la chaleur et se décompose, même en présence des solvants, avec départ de formaldéhyde. De plus, soluble dans les solvants organiques habituels, on ne peut plus l'obtenir cristallisé qu'après départ complet du solvant.

On le purifie grossièrement par trituration avec de l'éther froid et essorage. On sèche finalement dans le vide sulfurique.

Déterminations analytiques :

Dosages de C et H : s: 0,405 et 0,230; CO₂ : 0,937 et 0,5275; H₂O : 0,2255 et 0,1285; *trouvé* % C ; 63,8 % et 62,6; % H: 6,2 et 6,22.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s : 0,419 ; CH₃ CO₂H : 20,143 ; Δ 0°35 ; *trouvé* M = 230.

Calculé pour C₁₂ H₁₄ O₄ = 222, % C 64,8, % H 6,31.

Il n'est pourtant pas possible de douter de la composition du produit obtenu qui est, comme nous le verrons plus loin, de l'éther formyltropique.

Le manque de concordance de nos déterminations analytiques avec la théorie doit être attribuée aux impuretés du produit qui n'a subi qu'une purification grossière.

Nous avons recherché une première purification en éliminant les traces d'eau que le produit pourrait contenir par séchage de l'éther formyltropique brut sur P_2O_5 .

On dissout 2 g. d'éther formyltropique dans 40 cc. d'éther anhydre. On introduit la solution étherée dans une fiole à filtration dont la tubulure latérale est reliée à un tube à chlorure de calcium et le goulot surmonté d'un tube en caoutchouc large de 2 cm. communiquant à son autre extrémité avec un ballon contenant P_2O_5 .

On refroidit à -15° et ajoute par petites portions P_2O_5 jusqu'à ce que le liquide surnageant reste clair. On décante rapidement et on laisse revenir à la température ordinaire. On précipite l'éther formyltropique à l'état huileux par de l'éther de pétrole léger. L'huile cristallise partiellement, on essore et sèche dans le vide sulfurique. Des déterminations analytiques n'indiquent pas de changement dans la composition de l'éther formyltropique brut.

Une deuxième impureté peut être le formaldéhyde dont la présence abaisserait en effet le % de C. Nous avons réellement constaté dans une opération la présence dans l'éther formyltropique de trioxyméthylène provenant sûrement d'une polymérisation du formaldéhyde retenu.

Rendement :

A partir de 100 g. d'éther phénylformylacétique nous avons obtenu 110 g. d'éther formyltropique brut. La fixation de formaldéhyde a été totale à raison de une molécule de formaldéhyde pour une molécule d'éther phénylformylacétique.

Conclusions.

La condensation de l'éther phénylformylacétique avec le formaldéhyde donne naissance à l'éther formyltropique.

L'éther formyltropique brut est indistillable même sous pression très réduite.

3. — Dérivés de l'éther formyltropique.

L'éther formyltropique contient une fonction alcool, une fonction aldéhyde et une fonction éther-sel. Nous exposons ci-après nos essais de caractérisation de ces trois fonctions.

A. — Fonction alcool

Action du chlorure d'acétyle.

On ajoute 16 g. de chlorure d'acétyle à 35 g. d'éther formyltropique brut. Une réaction a lieu immédiatement avec dégagement de HCl. L'éther formyltropique entre peu à peu en solution. On attend 12 heures et on verse le produit de la réaction sur un mélange de bicarbonate de sodium et de glace. On extrait à l'éther, lave la solution étherée avec une solution de bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide sulfurique dilué, puis à l'eau. La solution étherée séchée sur sulfate de magnésium est évaporée et il reste un résidu visqueux de 36 g. renfermant du chlore décelable à la toile de cuivre.

On distille 32 g. de ce résidu dans le vide et on recueille cinq fractions :

1° 35/23-110°/19 mm.	1 g.
2° 110-115-170°/19 mm.	3 g.
3° 170/19-180°/16 mm.	2 g.
4° 180/16-188-191-195°/15 mm.	16 g.
5° 195/15-205°/19 mm. (dec.)	6 g.
Résidu et pertes.....	4 g.

32 g.

Les fractions 1, 2 et 3 sont colorées en bleu violet par le perchlorure de fer en milieu alcoolique. Ces fractions renferment donc de l'éther phénylformylacétique provenant d'une décomposition de l'éther formyltropique. Les fractions 4 et 5 ne sont colorées par le perchlorure de fer que très faiblement : elles ne renferment donc que des petites quantités d'éther phénylformylacétique.

On redistille, sous 15 mm., 15 g. de la réaction 4 et on recueille 4 fractions :

1° 160-183°	0 g. 5
2° 183-189°	1 g.
3° 189-190-191,5-192°5	10 g.
4° 192,5-195°	3 g.
Résidu et pertes	0 g. 5

15 g.

Les fractions 2, 3 et 4 ne sont pas colorées par le perchlorure de fer, mais toutes contiennent du chlore.

Déterminations analytiques. (Fraction 3°).

Dosage de C et H :

s : 0,238 g. ; CO₂ : 0,5535 g. ; H₂O : 0,122 g. ; trouvé % C = 63,4 ; % H = 5,6.

Dosage du chlore :

s : 0,478 g. ; ClAg : 0,090 g. ; trouvé % Cl = 4,6.

Poids moléculaire, cryoscopie dans l'acide acétique :

s : 0,599 g. ; CH₃CO₂H : 21,613 g. Δ : 0°38 ; trouvé M = 276.

Calculé pour

I)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CHO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	C ₁₂ H ₁₃ O ₃ Cl = 240,5
		% C : 59,9
		% H : 5,4
		% Cl : 14,76
II)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CHO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	C ₁₁ H ₁₁ O ₃ Cl = 226,5
		% C : 56,3
		% H : 4,85
		% Cl : 15,67
III)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \\ \\ \text{CHO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	C ₁₄ H ₁₆ O ₅ = 264
		% C : 63,63
		% H : 6,06

Les résultats obtenus ne concordent ni avec le composé I ni avec le composé II. La fraction 3 est un mélange d'un dérivé chloré (I ou II) et d'un produit non halogéné, vraisemblablement l'acétate de l'éther formyltropique (III).

Depuis le temps où nous avons effectué ces recherches, des travaux de laboratoire encore inédits ont démontré la grande mobilité de la fonction alcool en β par rapport à un CO. Il suffit par exemple de mettre ces produits en présence d'acide chlorhydrique *aqueux*, à *froid*, pour qu'il y ait immédiatement éthérisation avec formation d'un dérivé halogéné, l'halogène remplaçant l'OH.

On a analysé les gaz qui se dégagent par action du chlorure d'acétyle sur l'éther formyltropique. Ces gaz ne contiennent pas trace de formaldéhyde et sont composés uniquement d'HCl.

La quantité d'HCl dégagée au cours de cette réaction est inférieure à la quantité théorique de 1 molécule d'HCl par molécule d'éther formyltropique. Une partie de l'acide chlorhydrique a été donc engagée dans une réaction secondaire : vraisemblablement éthérisation de l'éther formyltropique avec formation du dérivé chloré obtenu. L'absence de formaldéhyde dans le produit de la réaction prouve qu'il n'y a pas eu décomposition de l'éther formyltropique avec formation d'éther phénylformylacétique, et par conséquent le dérivé chloré dérive de l'éther formyltropique. Il correspond vraisemblablement à la formule I. Compte tenu de la proportion du chlore dans le mélange on peut évaluer à environ 30 % la proportion du dérivé chloré I, dans la fraction 3.

Action du bicarbonate de potassium. — Nous avons cherché à provoquer la saponification ménagée (fonction Cl) de la fraction 3 par l'action du bicarbonate de potassium en solution aqueuse. Il se forme ClK mais l'éther formyltropique formé se décompose dans les conditions suivies en éther phénylformylacétique et formaldéhyde.

Action de l'acétate de sodium. — Nous avons fait réagir l'acétate de sodium sur la fraction 3 dans le but de transformer le dérivé chloré, par double décomposition, en acétate.

On chauffe pendant 1 h. la solution suivante :

Fraction 3.....	5 g.
Acétate de sodium sec.....	3 g.
Acide acétique.....	20 g.

On verse sur un mélange de bicarbonate et de glace après refroidissement, et on extrait à l'éther 4,5 g. d'une huile visqueuse contenant une faible quantité d'éther phénylformyl-acétique. La réaction du chlore est négative.

On distille 4 g. de ce résidu dans le vide et on recueille 4 fractions :

1° 110-146°/15 mm.	0 g. 7
2° 146-160°/15 mm.	qqes gouttes
3° 160/15-178°/14 mm.	0 g. 3
4° 178-194°/14 mm.	2 g.
Résidu et pertes	1 g.

4 g.

La fraction 4 contient encore des traces d'éther phénylformylacétique. 2 g. de cette fraction sont redistillés sous 15 mm. et l'on recueille 1,2 g. de produit E₁₅ 190-192.

Déterminations analytiques :

Dosages de C et H :

s : 0,188 et 0,241 ; CO₂ : 0,449 et 0,582 ; H₂O : 0,100 et 0,127 ; trouvé % C = 65,15 et 65,85 ; % H = 5,9 et 5,85.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s : 0,192 ; CH₃COOH ; 15,638 ; Δ : 0°20 ; trouvé M = 240.

Calculé pour l'acétate de l'éther formyltropique :

C₁₄ H₁₆ O₅ = 264 ; % C = 63,63 ; % H = 6,06.

Il ne semble donc pas que le produit analysé soit constitué par le dérivé acétylé cherché.

CONCLUSIONS :

Par action du chlorure d'acétyle sur l'éther formyltropique, il se forme un mélange dont un des constituants est probablement C₁₂ H₁₃ O₃ Cl et l'autre de l'acétate de l'éther formyltropique. La présence de ce dernier dérivé n'est pas douteuse car il se forme, comme nous allons le voir, par action de chlorure d'acétyle en présence de pyridine. Les essais de fraction-

nement en vue de la séparation des deux constituants du mélange n'ont pas donné de résultat satisfaisant, à cause probablement, des points d'ébullition trop voisins.

Action du chlorure d'acétyle en présence de pyridine. — Acétate de l'éther formyltropique $C_{14}H_{16}O_5$.

Nous avons opéré en présence de pyridine pour entraver la réaction secondaire de formation de dérivé chloré. L'acide chlorhydrique est neutralisé par la pyridine et de ce fait il n'y a plus possibilité de formation du dérivé chloré.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formyltropique.....	10 g.
Chlorure d'acétyle.....	5 g.
Pyridine anhydre.....	80 g.

On dissout l'éther formyltropique dans la pyridine et refroidit à 0°. On ajoute le chlorure d'acétyle goutte à goutte en agitant. Le chlorhydrate de pyridine précipite instantanément. On abandonne 4 h. à la température ordinaire et on verse le produit de la réaction dans un mélange d'acide sulfurique et de glace. On extrait à l'éther et lave la solution étherée à l'acide sulfurique étendu jusqu'à disparition de l'odeur de pyridine puis, successivement, au bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide sulfurique et à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium et chasse l'éther. Le résidu huileux (10 g. 5) est légèrement jaunâtre. La réaction de coloration au perchlorure et celle du chlore sont négatives.

On distille 10 g. du résidu dans le vide sous 26 mm. et on recueille 4 fractions :

1° 125-160°	0 g. 3
2° 160-180°	0 g. 4
3° 180-220°	0 g. 2
4° 220-235°	7 g.
Résidu et pertes	2 g. 1

10 g.

La fraction 4 est redistillée sous 15 mm., on recueille 4 g. 5

d'une fraction passant à 212-213,5. Sous 0,5 mm. elle distille entièrement à 160°. Le distillat se prend en masse. On le recristallise dans l'eau où il est un peu plus soluble à chaud qu'à froid. Cristaux blancs solubles dans les solvants organiques habituels, insolubles dans l'éther de pétrole léger. F. 76°.

Déterminations analytiques :

Dosages de C et H :

s : 0,248 et 0,216 ; CO₂ : 0,5785 et 0,5015 ; H₂O : 0,1245 et 0,1155 ; trouvé % C = 63,62 et 63,3 ; % H = 5,58 et 5,91.

Poids moléculaire, cryoscopie dans l'acide acétique :

s. : 0,418 ; CH₃CO₂H : 20,641 ; Δ : 0°29 ; trouvé M = 272.

Calculé pour C₁₄H₁₆O₅ = 264 ; % C = 63,63 ; % H = 6,06.

• CONCLUSION. — L'action du chlorure d'acétyle sur l'éther formyltropicque, en présence de pyridine conduit donc à l'acétate correspondant.

RENDEMENT. — Le rendement par rapport à l'éther formyltropicque est de 66 % en acétate presque pur et 59 % en acétate pur.

Action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formyltropicque.....	23 g.
Chlorure de benzoyle.....	15 g.
Pyridine anhydre.....	100 g.

On dissout l'éther formyltropicque dans la pyridine et refroidit à 0°. On ajoute en 10 minutes par petites portions le chlorure de benzoyle. Après un séjour de 48 h. à la température ordinaire, on verse le produit de la réaction, à 0°, dans de l'acide sulfurique à 10 %. On extrait à deux reprises à l'éther, on lave successivement la solution étherée au bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide dilué et finalement après lavage à l'eau, on sèche sur sulfate de magnésium et évapore l'éther. Le résidu (20 g.), visqueux, est jaune brun. Il donne avec le perchlorure de fer une coloration bleuâtre. On distille 11 g. de ce résidu dans le vide. Le vide initial de 0,2 mm.

passe, dès qu'on commence le chauffage à 5,7 mm. On observe une très forte décomposition et on recueille 2 fractions:

1° 70/5,7-90/6,8-110/7,7-110°/5,7 mm.	1 g.
2° 110/5,7-130°/5 mm.	5 g. 5
Résidu noir	2 g.
Pertes	2 g. 5

11 g.

Les deux fractions donnent avec le perchlorure de fer une coloration bleu violet intense. On recueille à la distillation exclusivement de l'éther phénylformylacétique, on peut donc conclure que le chlorure de benzoyle a été sans action sur l'éther formyltropicque qui, à la distillation, s'est décomposé en éther phénylformylacétique.

Action de l'isocyanate de phényle.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formyltropicque en solution dans 1 cc.	
d'éther anhydre.....	1 g.
Isocyanate de phényle.....	0,7 g.

On mélange à la température ordinaire et on constate au bout de quelques jours la formation d'une petite quantité de diphenylurée. On chauffe pendant 6 h. à reflux. Aucun précipité ne s'étant formé on chasse l'éther et continue le chauffage au bain-marie. Il se dégage abondamment de CH_2O et le résidu donne avec le perchlorure de fer une coloration bleue.

L'isocyanate de phényle est resté sans action sur l'éther formyltropicque qui s'est décomposé à chaud avec départ de CH_2O .

Action de l'acide chlorhydrique gazeux.

Nous avons obtenu un dérivé chloré par action du chlorure d'acétyle sur l'éther formyltropicque en l'absence de pyridine et nous avons attribué sa formation à l'action chlorhydrique au cours de l'acétylation. Nous avons effectué un essai d'action directe de l'acide chlorhydrique dans le but de vérifier cette hypothèse.

On fait barboter pendant 6 h. un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution, refroidie de l'éther formyltropique dans l'éther anhydre.

Ether formyltropique.....	5 g.
Ether anhydre.....	10 cc.

On neutralise par un mélange de bicarbonate et de glace et on extrait à l'éther. Par évaporation de l'éther, on recueille 4,5 g. d'une huile brune contenant du chlore. On distille 4 g. dans le vide. On observe, dès le début du chauffage, une décomposition et la décomposition terminée on recueille 3 fractions :

1° 140-180°/18 mm.	0 g. 6
2° 180-210°/18 mm.	1 g. 2
3° 210/18-240/20 mm.	1 g. 2
Résidu et pertes	1 g. 2

4 g.

Les trois fractions donnent une forte coloration avec le perchlorure de fer, et à la toile de cuivre les deux dernières décèlent une forte proportion, la première, une faible proportion, de chlore.

Le produit, mélange de dérivé chloré et de produits de décomposition de l'éther formyltropique, n'a pas été analysé mais nous avons recherché s'il avait gardé son groupement CH_2OH (sous forme de CH_2Cl) :

On dissout quelques gouttes de la fraction 2 dans 1/2 cc. d'acide sulfurique concentré froid. En diluant par l'eau, il se précipite une huile qu'on extrait à l'éther. Elle ne contient plus de chlore et se décompose à chaud avec dégagement de formol et formation d'éther phénylformylacétique.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'éther formyltropique n'est donc pas totale. Il se forme un dérivé chloré :



et une partie de l'éther initial n'entre pas en réaction. Cette fraction se décompose à la distillation et le dérivé chloré, par

hydrolyse à l'aide d'acide sulfurique, régénère l'éther formyl-tropique qui, chauffé, dégage du formol.

B. — Fonction aldéhyde

L'existence d'un groupement CHO est mise en évidence par les réactions suivantes : l'éther formyltropique recoloré à froid la fuchsine décolorée et donne à froid un miroir d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal.

Nous avons cherché, vainement d'ailleurs, à prouver la présence d'un aldéhyde en préparant les dérivés habituels.

1. — ACTION DES RÉACTIFS AZOTÉS

Phénylhydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formyltropique en solution dans 1 cc. d'alcool.	1 g.
Phénylhydrazine	1 g.

On mélange à la température ordinaire et abandonne pendant 48 h. Par évaporation à l'air, il se précipite une huile résinifiée d'où on sépare des cristaux qui sont de la méthylène-phénylhydrazine. Il y a donc eu décomposition de l'éther formyltropique avec départ de CH_2O qui s'est combiné à la phénylhydrazine.

Hydrate d'hydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formyltropique en solution dans 2 cc. d'alcool.	4 g.
Hydrate d'hydrazine à 50 %	1 g.

On mélange à la température ordinaire. On observe un fort échauffement et il se sépare à la longue une pâte brune d'où il est impossible de séparer un produit cristallisé. La pâte est colorée en bleu par le perchlorure de fer, on en conclut à une décomposition de l'éther formyltropique avec formation d'éther phénylformylacétique.

p.Nitrophénylhydrazine.

On chauffe une solution alcoolique de p.nitrophénylhydrazine et d'éther formyltropique. Dans ce cas encore, on observe la décomposition de l'éther formyltropique avec formation d'éther phénylformylacétique.

Chlorhydrate de semicarbazide.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formyltropique en solution dans 1 cc. d'alcool.. 2 g.

Chlorhydrate de semicarbazide en solution aq. saturée 1 g.

On mélange à la température ordinaire. Il se précipite une huile qu'on émulsionne de temps en temps. Au bout de 24 h., il y a prise en masse. On essore sur assiette poreuse et enlève l'excès de chlorhydrate de semicarbazide en triturant avec de l'eau.

Le produit, poudre jaunâtre insoluble dans l'eau et les solvants organiques, ne contient pas de chlore et fond à 185° (déc.).

Déterminations analytiques :

Dosage de C et H :

s : 0,390 ; CO₂ : 0,8155 ; H₂O : 0,222 ; trouvé % C = 57,02 ;
% H = 6,15.

Dosages d'azote :

Trouvé % N = 12,01 et 12,87.

Un deuxième essai d'action du chlorhydrate de semicarbazide effectué dans les mêmes conditions et en suivant le même traitement que plus haut nous a donné un produit pulvérulent à 24,92 % d'azote.

Un troisième essai effectué sans que nous ayons changé nos conditions d'expérience nous fournit un produit à 7,69 % d'azote.

On obtient donc dans des conditions identiques des mélanges plus ou moins azotés. Nous avons abandonné cette étude sans pouvoir attribuer une constitution aux corps obtenus et expliquer la cause des différences observées dans la composition centésimale.

Chlorhydrate d'hydroxylamine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formyltropique en solution dans 1 cc. d'alcool. 2 g.
Chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aq. sat... 1 g.

On mélange à la température ordinaire. On observe un fort échauffement en même temps que le mélange, devenu homogène dégage une odeur nette de formaldéhyde.

Quelques cristaux fondant à 198-200° (déc.) se déposent au bout de 3 semaines et le liquide séparé est coloré en bleu par le perchlorure de fer. L'éther formyltropique s'est donc décomposé avec formation d'éther phénylformylacétique et d'aldéhyde formique. Il est vraisemblable que les cristaux séparés sont le trimère de la méthylène-oxime.

Ammoniac.

L'ammoniac essayé en milieu alcoolique donne un dérivé azoté liquide manifestement impropre aux déterminations analytiques. Il est indistillable même sous pression très réduite.

CONCLUSIONS :

Les réaclifs azotés de la fonction CHO agissent sur l'éther formyltropique soit en le décomposant en éther phénylformylacétique et formaldéhyde, soit en donnant naissance à des composés solides azotés, mal définis. Dans tous les cas, la réaction est accompagnée de résinification plus ou moins profonde.

En ce qui concerne l'action de l'ammoniac, nous rappelons la grande mobilité du groupement CH_2OH en β par rapport à un CHO. Des recherches encore inédites ont montré qu'un tel groupement alcoolique est capable d'entrer en réaction facilement avec l'ammoniac, avec formation d'amines. Il est donc possible qu'une telle réaction ait eu lieu et que le mélange obtenu par action de l'ammoniac sur l'éther formyltropique soit un mélange de plusieurs amines.

2. — ACTION DE L'ORTHOFORMIATE D'ETHYLE

Nous avons fait réagir l'orthoformiate d'éthyle sur l'éther formyltropique dans le but d'obtenir l'acétal de la fonction CHO.

On abandonne 8 jours à la température ordinaire la solution suivante :

Ether formyltropique.....	10 g.
Alcool à 96°.....	8 g.
Ether orthoformique.....	5 g.
HCl concentré.....	trace

On neutralise par une trace de potasse alcoolique et distille à la pression ordinaire le formiate d'éthyle formé. On arrête la distillation à 82°.

Le résidu est dissous dans l'éther et la solution étherée est lavée avec une solution de bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide sulfurique dilué et à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium et chasse l'éther. Le résidu brun (11,8 g.) donne une très légère coloration bleue avec le perchlorure de fer.

On distille 11 g. dans le vide et on recueille les 4 fractions suivantes :

1° 120-144°/22 mm.	0 g. 8
2° 144-180°/22 mm.	1 g.
3° 180-215°/22 mm.	4 g. 5
4° 215/22-240°/38 mm. (déc.)	1 g. 8
Résidu et pertes	2 g. 9

11 g.

La troisième fraction ne donne plus aucune coloration avec le perchlorure de fer. On redistille 4 g. sous 20 mm. et recueille 4 fractions :

1° 165-174°	0 g. 2
2° 174-190°	0 g. 3
3° 190-195°	3 g.
4° 195-197°	2 gouttes
Résidu et pertes	0 g. 5

4 g.

La fraction 3 (E_{20} 190-195°) est un liquide visqueux incolore d'odeur agréable.

Déterminations analytiques :

Dosages de C et H :

s : 0,292 et 0,299; CO₂ : 0,706 et 0,721; H₂O : 0,213 et 0,217;
trouvé % C = 65,9 et 65,7 ; % H = 8,01 et 8,06.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s : 0,8275 ; CH₃CO₂H : 23,99 ; Δ : 0°51 ; trouvé M : 264.

Calculé pour :

1. (C₂H O)₂ = CH.C(C₆H₅)(CH₂OH . CO₂C₂H₅) C₁₆H₂₄O₅ = 296
% C = 64,9 ; % H = 8,1.

2. (C₂H O)₂ = CH.CH(C₆H₅) . CO₂C₂H₅ C₁₆H₂₂O₄ = 266
% C = 67,6 ; % H = 8,27.

Il n'est donc pas impossible que le produit analysé soit un mélange de 1 et 2 formé en majeure partie de 1. La présence de 2 dans le mélange s'explique par le peu de stabilité du groupement CH₂OH de l'éther formyltropique.

C. — Fonction éther-sel

1. ACTION DES ACIDES.

L'acide sulfurique concentré à froid ne modifie pas l'éther formyltropique à condition qu'on ne prolonge pas son action. Dans le cas contraire il y a résinification.

L'acide chlorhydrique concentré à froid éthérifie lentement l'éther formyltropique avec formation d'un dérivé chloré. L'éther formyltropique non entré en réaction est retrouvé mélangé à l'éther phénylformylacétique. L'acide chlorhydrique concentré à chaud résinifie complètement l'éther formyltropique et l'acide chlorhydrique dilué (10 et 20 %) le décompose lentement en éther phénylformylacétique sans donner de dérivé chloré.

2. ACTION DES BASES.

Potasse à 10 % à froid.

On chauffe au bain-marie pendant 3 heures :

Ether formyltropique.....	5 g.
Lessive de potasse à 10 %.....	16 g.

On observe une entrée en solution presque totale et on acidifie après refroidissement et élimination des non saponifiés par l'éther. On extrait à l'éther un produit acide qu'on sépare par le benzène en acide tropique fondant à 117° et acide phénylacétique.

Potasse à 20 % à froid.

On agite pendant 3 jours à la température ordinaire :

Ether formyltropique.....	5 g.
Lessive de potasse à 20 %.....	8 g.

A côté d'éther formyltropique en suspension, la solution renferme principalement de l'acide tropique et de faibles quantités d'acides atropique et phénylacétique.

Potasse à 50 % à froid.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formyltropique.....	5 g.
Lessive de potasse à 50 %.....	4 g.

Le mélange donne lieu à un fort échauffement et la masse brunit. On agite à la température ordinaire pendant 48 h., sépare par l'éther le produit non saponifié et probablement transformé, acidifie et extrait à l'éther. Par addition d'éther de pétrole léger, il se dépose de beaux cristaux acides donnant la réaction de la double liaison avec l'eau de brome et fondant à 106° .

Poids moléculaire (titrage à la soude).

s : 0,176; NaOH n/5. 1,0339 : 5,9 cc. pour le virage
trouvé $M = 145$.

Calculé pour l'acide atropique $C_9 H_8 O_2$ $M = 148$.

Le mélange de l'acide obtenu avec de l'acide atropique (F 106°) fond à 106° . Nous sommes donc bien en présence d'acide atropique.

Baryte aqueuse à chaud.

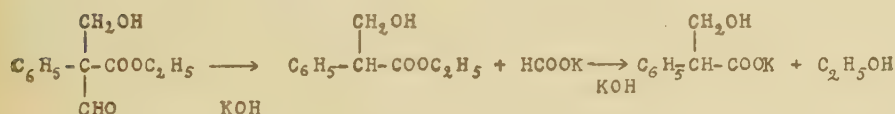
On chauffe pendant 3 heures au bain-marie :

Ether formyltropique.....	5 g.
Baryte hydratée.....	8 g.
Eau	75 cc.

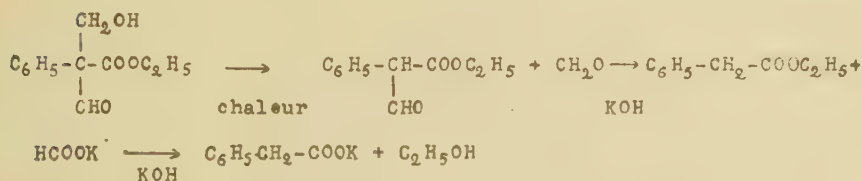
Après un séjour de 24 heures à la température ordinaire on acidifie par l'acide chlorhydrique à 0°. On extrait à l'éther un mélange d'acides qu'on sépare par le benzène. On recueille principalement de l'acide tropique à côté de faibles quantités d'acides phénylacétique et atropique.

La formation des trois acides par actions des bases sur l'éther formyltropique repose sur trois réactions différentes :

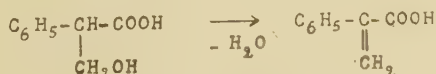
1. Coupure acide de l'éther formyltropique par les bases avec formation de formiate de sodium et, après saponification, d'acide tropique.



2. Décomposition par la chaleur de l'éther formyltropique en aldéhyde formique et éther phénylformylacétique, suivie de coupure acide et saponification. On obtient de l'acide phénylacétique:



3. Déshydratation de l'acide tropique en acide atropique sous l'action des bases à chaud ou par l'action prolongée des bases concentrées à froid, cette déshydratation étant plus ou moins complète selon la durée du traitement.



La proportion de l'acide tropique dans le mélange des trois

acides augmente à mesure que la température et la concentration de l'alcali (*KOH*) décroissent. •

REMARQUE. — Au cours des réactions 1 et 2, il doit se former le sel alcalin de l'acide formique. Nous avons effectivement constaté la formation de formiate de potassium au cours de nos essais de saponification.

4. — Oxydation de l'éther formyltropique par le permanganate de potassium en milieu neutre.

On oxyde en milieu alcoolique avec une solution diluée à 2 % de permanganate de potassium dans l'alcool. Quelles que soient les conditions suivies, on aboutit à l'acide benzoïque.

5. — Hydrogénation de l'éther formyltropique par l'aluminium amalgamé.

Préparation de l'aluminium amalgamé

On découpe des feuilles d'aluminium de 1 mm. d'épaisseur, en bandes de 1 cm. de large et 10 cm. de longueur, lave à l'alcool pour dégraisser et plonge dans une lessive de potasse à 36° B., pour décaper. Quand le dégagement d'hydrogène s'étend à toute la surface de l'aluminium, on le retire et après lavage à l'eau, on le plonge pendant 2-3 minutes dans une solution aqueuse à 0,5 % de chlorure mercurique.

On retire les bandes d'aluminium et on répète le traitement trois fois : d'abord à la lessive de potasse puis avec la solution mercurique. On lave finalement à l'eau et très rapidement à l'alcool, au benzène et à l'éther de pétrole léger. On conserve l'aluminium sous l'éther de pétrole léger.

Ainsi préparé il décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Hydrogénation

On opère sur les quantités suivantes :

Ether formyltropique.....	5 g.
Ether ordinaire.....	50 cc.
Aluminium amalgamé.....	10 g.

On découpe rapidement l'aluminium en carrés de 1 cm. et on l'ajoute à la solution étherée de l'éther formyltropique. On ajoute quelques gouttes d'eau et on observe un dégagement lent d'hydrogène. Pour entretenir le dégagement, on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'eau. L'opération est arrêtée au bout de 3 jours. On essore l'alumine que l'on épuise à l'éther. Le filtrat et l'éther d'épuisement sont séchés et évaporés après mélange. Le résidu est visqueux et donne une légère coloration bleue avec le perchlorure de fer. On le saponifie à chaud par la potasse à 10 %. On recueille presque uniquement de l'acide tropique.

Il résulte de cet essai que l'éther formyltropique n'a pas été hydrogéné dans les conditions de notre expérience. L'acide tropique qu'on obtient après saponification est le produit normal de l'action des alcalis sur l'éther formyltropique.

6. — Dérivés de l'acétate de l'éther formyltropique.

A. — Fonction aldéhyde

L'acétate réduit à chaud, avec formation d'un miroir d'argent, le nitrate d'argent ammoniacal. Il précipite à chaud Cu_2O d'une solution alcaline de sulfate de cuivre et recoloré lentement la fuchsine décolorée.

1. ACTION DES RÉACTIFS AZOTÉS.

La phénylhydrazine résinifie, à froid, partiellement, l'acétate de l'éther formyltropique et on ne recueille pas de dérivé cristallisé.

Le chlorhydrate de semicarbazide est sans action et on régénère l'acétate mis en œuvre.

2. ACTION DE L'ALCOOL ABSOLU EN PRÉSENCE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX.

Acide phényl-2 diéthoxy-3,3 propionique

On sature à froid une solution d'acétate de l'éther formyl-tropique dans l'alcool absolu.

On opère sur les quantités suivantes :

Acétate de l'éther formyltropique.....	5 g.
Alcool absolu.....	20 g.

On abandonne pendant 60 heures à la température ordinaire, neutralise par le bicarbonate de potassium et extrait à l'éther. On recueille par évaporation de l'éther 5 g. d'une huile visqueuse ne donnant aucune coloration avec le perchlorure de fer et contenant du chlore.

On saponifie l'huile en la chauffant pendant 2 heures avec une lessive de potasse à 10 %. On sépare après acidification de la solution alcaline un solide cristallisé acide au bicarbonate fondant à 133° (brut).

Poids moléculaire, titrage par la soude.

s : 0,2965 g.; employé pour le virage (phénolphthaléine) :

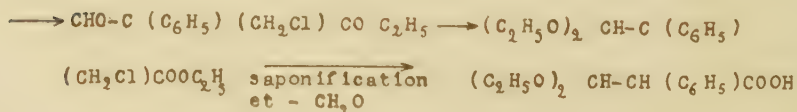
2,52 cc de NaOH $n/2$ trouvé $M = 235$

Calculé pour $(C_2H_5O)_2 CH.CH (C_6H_5) CO_2H$; $C_{13}H_{18}O_4 = 238$.

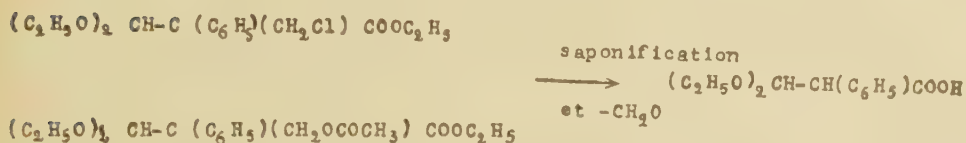
Le mélange de l'acide obtenu avec de l'acide phényl-2 diéthoxy-3,3 propionique (F 139°) fond à 137°. Nous sommes donc bien en présence de cet acide.

Nous donnons ci-après deux explications de la formation de cet acide :

1° En admettant pour l'acétate la forme β -époxanol, l'acide obtenu résulte de la suite des réactions suivantes :



2° En admettant pour l'acétate la forme aldéhyde, on peut expliquer la formation de l'acide par la succession des phases suivantes :



7. — Hydrogénation de l'acétate de l'éther formyltropique par l'aluminium amalgamé.

On opère dans les mêmes conditions que pour l'hydrogénation de l'éther formyltropique. L'opération terminée, on récupère tout l'acétate mis en œuvre. Il n'a pas été hydrogéné dans les conditions suivies.

8. — Indice de réfraction et réfraction moléculaire de l'acétate de l'éther formyltropique.

Les mesures d'indice et de densité ont été effectuées sur l'acétate de l'éther formyltropique en surfusion.

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,5069$.

Densité :

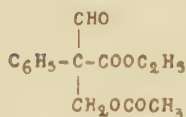
V du picnomètre 0,986 (20°) ; poids d'acétate dans le picnomètre : 1,1695 (20°) ; poids d'eau distillée dans le picnomètre : 0,974 (20°).

D relative à 20° = 1,2007.

D absolue à 20° = 1,1861.

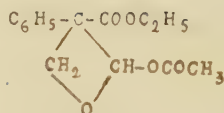
Réfraction moléculaire. Trouvé pour l'acétate de l'éther formyltropique $R = 66,23$.

Calculé pour



Forme aldéhyde (I)

R (I) = 66,57



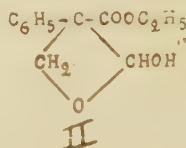
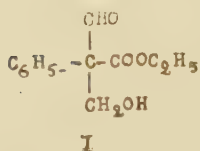
Forme β époxanol (H)

R (II) = 66,002

Les réfractions moléculaires calculés pour I et II sont voisines et nous ne sommes pas en état, en nous basant sur le chiffre trouvé (66,23), de nous prononcer pour l'une ou l'autre de ces deux formes.

REMARQUE.

Nous ne pouvons décider pour l'instant entre les deux formules de constitution possibles pour l'éther formyltropique, la forme (I) aldéhydique et la forme (II) β -époxanol.



Nous nous trouvons en présence de résultats expérimentaux qui militent tantôt en faveur de l'une ou de l'autre de ces deux formes. Si nous groupons ces résultats nous trouvons des arguments en faveur de l'une ou de l'autre forme.

1. *Fonction alcool* : formation d'un acétate et d'un dérivé chloré.

2. *Fonction aldéhyde* : l'éther formyltropique donne les réactions caractéristiques de la fonction CHO, mais rien ne prouve que ce fait ne soit pas dû à une décomposition partielle, si facile de l'éther, avec formation de formaldéhyde.

Les réactifs azotés réagissent mal avec l'éther formyltropique, on obtient soit des produits de décomposition, soit des produits mal définis. On obtient par contre, à l'aide d'éther orthoformique, un acétal, preuve de la présence d'un groupement CHO.

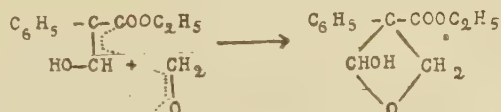
3. *Fonction éther-sel* : elle est démontrée par la formation d'un acide par saponification.

En examinant les deux formes possibles I et II, on voit que l'une et l'autre contiennent une fonction alcool et c'est par la présence ou l'absence de la fonction aldéhyde qu'elles diffèrent. Or il n'est pas douteux que l'éther formyltropique puisse se trouver sous la forme aldéhyde et ceci à cause de la formation de l'acétal.

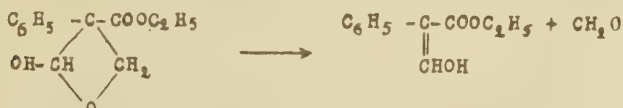
Ici trois faits :

- a) La formation de l'éther formyltropique.
- b) Son instabilité.
- c) La coupure acide par les alcalis.

En ce qui concerne le mécanisme de la formation, nous pensons qu'il est plus facile de l'expliquer en admettant pour l'éther formyltropique la forme II.



La forme II explique aussi le peu de stabilité de l'éther avec départ d'aldéhyde formique.



Quant à la coupure acide, on l'expliquera en admettant la forme I. La forme II ne justifie pas une telle coupure.

Nous admettons à l'origine la formation du produit β -époxyal, puis l'établissement d'un équilibre entre les deux formes.



équilibre susceptible de se déplacer sous l'action des réactifs ce qui expliquerait le peu de spécificité de la fonction CHO dans les réactions avec les réactifs azotés.

Pour ce qui concerne l'acétate de l'éther formyltropique, un

équilibre entre les deux formes n'est plus possible. Tout au plus pourrait-on avoir un mélange de deux acétates correspondant aux deux formes, chose peu probable en raison de la purification rigoureuse que le produit a subie et la constance de ses caractéristiques physiques.

Nous penchons pour la forme I (aldéhydique) qui explique sa grande stabilité à la chaleur. Mais nous estimons ne pas avoir d'arguments suffisants pour conclure. Des recherches d'ordre physico-chimique permettraient de résoudre la question de la constitution de l'acétate. Nous n'avons malheureusement pas pu les entreprendre.

CHAPITRE V

CONDENSATION DES ETHERS PHENYLACETIQUES AVEC LE FORMIATE D'ETHYLE EN PRESENCE D'ETHYLATE DE SODIUM

Nous avons observé (Partie bibliographique) qu'en cherchant à obtenir différents éthers phénylformylacétiques en vue de l'étude de leurs produits de condensation avec le formaldéhyde : les éthers formyltropiques, il se produit un échange de radicaux entre les esters phénylacétiques et le formiate d'éthyle.

Nous exposons ci-après les quelques résultats obtenus. Cette étude sortant du cadre initial de notre travail, nous n'avons pas développé ces recherches qui nous paraissent pourtant être intéressantes et fertiles en résultats.

1. — Condensation du phényacétate de benzyle avec le formiate d'éthyle.

A. — PRÉPARATION DU PHÉNYLACÉTATE DE BENZYLE

On condense le chlorure de phénylacétyle avec l'alcool benzylique en présence de pyridine.

On opère sur les quantités suivantes :

Chlorure de phénylacétyle.....	47 g.
Alcool benzylique.....	54 g.
Pyridine anhydre.....	150 g.

On dissout l'alcool benzylique dans la pyridine et après refroidissement à 0°, on ajoute le chlorure d'acide par portions

de 10 g. environ en agitant après chaque addition. Tout le chlorure d'acide étant introduit en l'espace de 20 minutes, on abandonne pendant 24 heures à la température ordinaire.

On décompose par un mélange d'acide sulfurique et de glace et on extrait à l'éther. Par évaporation, on recueille un résidu qui est purifié par deux fractionnements dans le vide. On obtient ainsi 50 g. de phénylacétate de benzyle E₄ 165-166°.

B. — CONDENSATION DU PHÉNYLACÉTATE DE BENZYLE
AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE.

1° *En présence d'éthylate de sodium.*

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool en milieu éthéré en opérant sur les quantités suivantes :

Sodium	3 g.
Alcool absolu.....	6 g.
Ether anhydre.....	100 cc.

On refroidit à —15° et on ajoute en une fois la solution suivante, refroidie à —10°.

Phénylacétate de benzyle.....	22,6 g.
Formiate d'éthyle.....	10 g.

Après un séjour de 3 heures à —10°, on abandonne à la température ordinaire pendant 20 heures. On décompose par de l'acide sulfurique dilué froid, décante, lave la couche éthérée à l'eau et sèche sur sulfate de magnésium. Par évaporation de l'éther, on recueille 24 g. d'huile donnant avec le perchlorure de fer une forte coloration bleue.

On distille 23 g. 6 de cette huile dans le vide et on recueille quatre fractions :

1.70 — 85 — 100°/1 mm.	2,5 g.
2.100/1 — 105°/0,5 mm.	7 g.
3.105 — 155°/0,5 mm.	5 g.
4.155/0,5 — 174/3,5 — 180°/5,0 mm. (dec.)	4,5 g.
Résidu et pertes	4 g.

23,5 g.

La première fraction donne avec le perchlorure de fer une légère coloration bleue, les trois dernières une forte coloration.

La première fraction n'est que partiellement soluble dans la soude diluée, les trois autres le sont complètement et précipitent par acidification.

Compte tenu de ces faits et des paliers observés à la distillation, on peut conclure que les quatre fractions sont constituées principalement :

La première par de l'alcool benzylique.

La deuxième par du phénylformylacétate d'éthyle.

La troisième par un mélange d'éthers phénylformylacétiques d'éthyle et de benzyle.

La quatrième par du phénylformylacétate de benzyle et des produits de décomposition.

2° En présence de sodium.

Un essai de condensation du phénylacétate de benzyle avec le formiate d'éthyle, effectué sur les mêmes quantités et dans les mêmes conditions que pour l'essai précédent mais en employant le sodium pulvérisé à la place de l'éthylate de sodium, nous a fourni après acidification une huile contenant une plus forte proportion de phénylformylacétate d'éthyle avec une quantité plus faible de phénylformylacétate de benzyle. A la distillation cette huile a donné les quatre fractions suivantes, correspondant aux quatre fractions de l'essai précédent dont elles présentent les mêmes caractéristiques :

Distillation, charge : 23,5 g.

1. 75-85°/1 mm.	4 g.
2. 85/1 — 97-98/0,8 — 105°/0,9 mm.	8,5 g.
3. 105/0,9 — 158°/1,5 mm.	3 g.
4. 158 — 180°/1,5 mm.	4 g.
Résidu et pertes	4 g.

23,5 g.

REMARQUE. — Les éthers phénylformylacétiques doivent leur solubilité dans la soude à leur fonction énol. On peut les

recupérer de leurs solutions par addition d'un acide étendu froid, à condition que l'acidification suive de près l'alcalinisation.

Les éthers phénylformylacétiques sont insolubles dans les solutions de bicarbonate.

2. — Condensation du phénylacétate de salicyle avec le formiate d'éthyle.

A. — PRÉPARATION DU PHÉNYLACÉTATE DE SALICYLE

On condense le chlorure de phénylacétyle avec le salicylate de sodium sodé.

Salicylate de sodium sodé.

On opère sur les quantités suivantes :

Acide salicylique en solution dans 250 cc.	
d'alcool absolu.....	50 g.
Sodium	17 g.
Alcool absolu.....	200 cc.

On dissout le sodium dans l'alcool et après refroidissement à la température ordinaire on ajoute la solution alcoolique de l'acide salicylique.

Le salicylate de sodium sodé précipite, on laisse la précipitation se poursuivre pendant 4 heures, essore, lave à l'alcool et sèche dans le vide sulfurique. On obtient 60 g. d'une poudre blanche hygroscopique. Rendement 87 %.

B. — CONDENSATION DU SALICYLATE DE SODIUM SODÉ AVEC LE CHLORURE DE PHÉNYLACÉTYLE

Phénylacétate de salicyle.

On opère sur les quantités suivantes :

Salicylate de sodium sodé finement pulvérisé.	15 g.
Chlorure de phénylacétyle.....	12,5 g.
Ether anhydre.....	50 cc.

On ajoute le chlorure d'acide, par portions de 3-4 g. à la suspension étherée du dérivé sodé. La réaction est exother-

mique et on la modère par refroidissement extérieur. La totalité du chlorure d'acide ajoutée, on agite mécaniquement à l'air libre et abandonne ensuite au repos pendant 12 heures à la température ordinaire.

On essore. Le filtrat éthéré abandonne par évaporation un faible résidu huileux qui cristallise rapidement. Les cristaux, après recristallisation dans l'eau, ne donnent pas de coloration avec le perchlorure de fer (absence d'acide salicylique), fondent à 122° et sont acides au bicarbonate.

Le solide essoré est acidifié à froid. Il se sépare une huile qui cristallise rapidement. Recristallisés dans l'eau, les cristaux fondent à 122° et sont identiques à ceux obtenus par évaporation de la solution éthérée (F° du mélange 122°).

Déterminations analytiques :

Dosage de C et H :

s : 0,1914 ; CO₂ : 0,4967 ; H₂O : 0,081. Trouvé % C 70,7 ; % H : 4,7.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s : 0,437 ; CH₃CO₂H : 20,523 ; Δ 0°34 ; trouvé M = 244.

Calculé pour C₇H₇CH₂COOC₆H₄CO₂H. C₁₄H₁₂O₄ = 256.

% C : 70,31 % H : 4,69

Le phénylacétate de salicyle est un solide blanc fondant à 122°. Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool à froid, peu soluble dans l'éther à froid et à chaud, soluble dans l'eau à l'ébullition, très soluble dans l'alcool bouillant.

C. — CONDENSATION DU PHÉNYLACÉTATE DE SALICYLE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM.

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool en opérant sur les quantités suivantes :

Alcool absolu.....	1,4 g.
Sodium	0,7 g.
Ether anhydre.....	50 cc.

On refroidit à —10° et ajoute la solution :

Phénylacétate de salicyle.....	7 g.
Formiate d'éthyle.....	3 g.

Il se forme immédiatement un précipité qu'on essore et acidifie avec de l'acide sulfurique dilué. Il se sépare des cristaux fondant à 122° et qui sont du phénylacétate de salicyle.

Cet ester a donc donné avec l'éthylate de sodium un dérivé sodé qui précipite et échappe ainsi à la réaction.

Nous avons cru pouvoir tourner cette difficulté en employant un sel, soluble dans l'éther, de l'acide phénylacétylsalicylique, en fait le sel de diéthylamine. Malheureusement, il se forme une double décomposition avec l'éthylate de sodium et le dérivé sodé de l'acide phénylacétylsalicylique précipité comme précédemment.

Nous avons pour ces raisons cherché à bloquer la fonction acide en préparant le phénylacétylsalicylate d'éthyle.

3. — Condensation de l'éther phénylacétylsalicylique avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

A. — PRÉPARATION DU PHÉNYLACÉTYLSALICYLATE D'ÉTHYLE.

On condense le chlorure de phénylacétyle avec le salicylate d'éthyle sodé.

Le salicylate d'éthyle sodé est préparé en suivant la même technique que pour le salicylate de sodium sodé. On opère sur les quantités suivantes :

Salicylate d'éthyle en solution dans 50 cc. d'alcool absolu.....	83 g.
Sodium	11.5 g.
Alcool absolu.....	150 cc.

On obtient par cette voie 80 gr. de dérivé sodé blanc, pulvérisable.

Pour la condensation avec le chlorure de phénylacétyle, nous avons opéré sur les quantités suivantes en suivant les conditions décrites à propos de la condensation du salicylate de sodium sodé avec le même chlorure d'acide.

Salicylate d'éthyle sodé.....	31 g.
Chlorure de phénylacétyle.....	25 g.
Ether absolu.....	100 cc.

La réaction terminée, on essore et la solution éthérée est lavée à la soude diluée et à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium. Par évaporation de l'éther, on obtient une huile (43 g.) qui cristallise après refroidissement. Récrystallisés dans l'alcool ou l'éther, les cristaux fondent à 55°5. Ils ne sont pas acides au bicarbonate et ne donnent pas de coloration avec le perchlorure de fer.

Déterminations analytiques.

Dosage de C et H :

s : 0,226 g.; CO_2 : 0,5945; H_2O : 0,118; trouvé % C : 71,73;
% H : 5,79.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) :

s : 0,613; acide acétique: 22,728 ; Δ : 0,37; trouvé $M = 287$.

Calculé pour : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2 \text{ C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. $\text{C}_{17} \text{H}_{16}\text{O}_4 = 284$
% C : 71,83 % H : 5,63

Le phénylacétysalicylate d'éthyle est un solide blanc, soluble dans l'alcool et l'éther, très peu soluble dans l'eau. Il fond à 55°5.

B. — CONDENSATION DU PHÉNYLACÉTYSALICYLATE D'ÉTHYLE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool à partir de :

Sodium	2,3 g.
Alcool absolu.....	4,6 g.
Ether anhydre.....	50 cc.

On refroidit à —15° et ajoute en une fois la solution, refroidie à —10°, de :

Ether phénylacétysalicylique.....	28 g.
Formiate d'éthyle.....	10 g.
Ether anhydre.....	200 cc.

On observe une dissolution lente de l'éthylate et la solution éthérée prend une coloration brune. Après un séjour de 24 heures à la température ordinaire, il reste une petite quantité de solide non entré en solution. On essore et la solution éthé-

rée est décomposée avec une solution froide d'acide sulfurique à 10 %. On décante et lave à l'eau. Par évaporation de l'éther on recueille 20 g. d'huile donnant avec le perchlorure de fer une forte coloration bleue. On distille dans le vide et on recueille entre 65-79°/0,4, un distillat composé d'un mélange de phénylformylacétate d'éthyle et de salicylate d'éthyle. On arrête à ce moment la distillation car il se produit un commencement de décomposition. Le résidu brun donne une coloration verte foncée avec le perchlorure de fer et est partiellement soluble dans la soude diluée. En raison de ces faits, nous pensons qu'il est composé par du phénylformylacétate de salicylate d'éthyle indistillable.

4. — Condensation de la N. phénylacétyl p. anisidine avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

Il nous a paru intéressant de vérifier si nous obtiendrions des résultats analogues aux précédents avec un amide. Nous avons effectué nos essais avec la N. phénylacétyl p. anisidine, ayant eu l'occasion de préparer ce produit au cours de nos recherches.

A. — PRÉPARATION DE LA N. PHÉNYLACÉTYL P. ANISIDINE

On condense le chlorure de phénylacétyle avec la p. anisidine en employant la p. anisidine comme agent de fixation de l'acide chlorhydrique formé.

On opère sur les quantités suivantes :

p. Anisidine.....	44 g.
Chlorure de phénylacétyle.....	26 g.
Ether anhydre.....	150 cc.

On dissout la p. anisidine dans l'éther et refroidit à 0°. On ajoute alors goutte à goutte le chlorure d'acide. La réaction est très violente et il précipite un solide. Le chlorure d'acide étant ajouté, on abandonne pendant 1 heure à la température ordi-

naire. On essore et le solide, mélange de N. phénylacétyl- et chlorhydrate de p. anisidine, est épuisé à l'eau chaude. On élimine ainsi le chlorhydrate de p. anisidine. Le résidu de ce traitement est recristallisé dans l'alcool. F° 121,5. La solution étherée est évaporée et le résidu est recristallisé à deux reprises dans l'alcool, on sépare encore une petite quantité de solide fondant à 121,5.

Dosage d'azote. — s : 0,3000 ; N 15, 1 cc. (13°); p. 753,3 (17°) ; trouvé % N : 5,85 ; calculé pour $C_6H_5CH_2CONHC_6H_4OCH_3$; % N : 5,81.

La N. phénylacétyl p. anisidine est un solide blanc F. 121°5, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et l'alcool, soluble à chaud dans l'alcool.

B. — CONDENSATION DE LA N. PHÉNYLACÉTYL P. ANISIDINE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE, PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM.

La N. phénylacétyl p. anisidine est très peu soluble dans l'éther à la température (—15°) où nous avons effectué nos condensations. Elle est un peu plus soluble dans le formiate d'éthyle. Nous avons donc employé une solution de l'amide dans l'éther formique. Le grand excès d'éther formique employé nous a amené à augmenter la proportion de l'éthylate de sodium par rapport à l'amide.

On opère sur les quantités suivantes :

Sodium	5 g.
Alcool absolu.....	10 g.
Ether anhydre.....	50 cc.
N. phénylacétyl p. anisidine.....	24 g.
Formiate d'éthyle.....	300 g.

On prépare l'éthylate de sodium en milieu étheré et après refroidissement à —15° on ajoute en une fois la solution, refroidie à —10°, de l'amide dans l'éther formique.

On abandonne pendant 24 heures à la température ordinaire, décompose par l'acide sulfurique dilué froid et décante. La couche étherée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. On chasse l'éther et l'éther formique dans le vide en chauffant à 40°.

Il reste un résidu solide donnant avec le perchlorure de fer, en présence d'alcool, une très faible coloration vert-bleuté. Par des recristallisations fractionnées dans l'alcool, on recueille d'une part de la N. phénylacétyl p. anisidine inchangée et, d'autre part, très peu d'huile colorant fortement avec le perchlorure de fer en vert bleuté.

Cette huile donne un miroir d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal et précipite Cu_2O de la liqueur de Fehling. On peut donc conclure à la formation d'une faible quantité de phénylformylacétate d'éthyle ou de p. anisidine.

Nous n'avons pas isolé dans cet essai la moindre trace de p. anisidine.

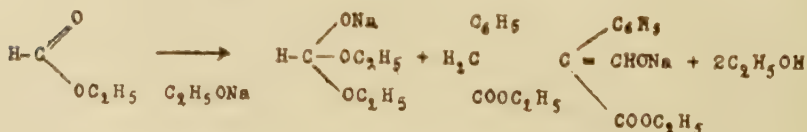
En résumé, dans le cas d'éthers-sels de l'acide phénylacétique (éther à l'O) avec des alcools ou phénols, il y a libération de l'alcool ou du phénol tandis que dans le cas de l'amide phénylacétique (éther à l'N) il ne se forme pas d'amine libre (p. anisidine).

Nous ne pouvons généraliser, n'ayant travaillé que sur un seul terme par série. Nous pensons, et ceci à cause de la formation de deux éthers phénylformylacétiques, au cours de la condensation du phénylacétate avec le formiate d'éthyle, qu'il y a lieu d'expliquer la formation de l'alcool ou du phénol par la suite des réactions suivantes :

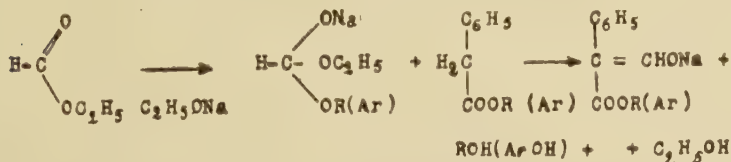
1. — Echange des radicaux, sous l'action de l'éthylate de sodium, entre l'éther formique et l'éther phénylacétique :



2. — a) Condensation du formiate d'éthyle et du phénylacétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium suivant le mécanisme classique avec formation de phénylformylacétate d'éthyle et libération d'alcool éthylique ;



b) Condensation du formiate de R (Ar) et du phénylacétate de R (Ar) en présence d'éthylate de sodium suivant le même mécanisme avec formation de phénylformylacétate de R (Ar) et libération d'alcool éthylique et de ROH (ArOH) :



Il n'est pas exclu que le mécanisme soit plus compliqué que celui que nous imaginons. Notamment la première phase (1) pourrait avoir lieu en relation intime avec la deuxième (2) et en dépend dans ce cas.

A ce sujet il est indiqué d'essayer l'action de l'éthylate sur un mélange d'éthers autres que ceux pouvant donner des produits de condensation. Par exemple sur un mélange de formiate d'éthyle et de benzoate de benzyle.

Il ne nous a pas été possible d'entreprendre une telle étude.

CONCLUSIONS

L'éther formylacétique, éther β -aldéhydique, se condense sur lui-même, avec une grande vitesse, pour donner l'éther formylglutaconique. C'est ce dernier, éther β -aldéhydique lui aussi, qui se condense avec les aldéhydes pour donner, par addition, un produit alcoolique.

L'éther méthylol-phénylformylacétique ou éther formyltropique que nous avons préparé par condensation de l'éther phénylformylacétique avec l'aldéhyde formique est aussi un produit de fixation directe.

Ces produits conservent les propriétés des éthers β -aldéhydiques. Notamment, la coupure acide par les alcalis et la décarboxylation, avec perte de CO_2 , par hydrolyse.

La fonction alcool en β par rapport aux fonctions aldéhyde et éther -sel, confère aux corps des propriétés nouvelles. CHO est masqué et ne réagit plus avec les réactifs azotés habituels. CH_2OH est instable : les corps perdent facilement, particulièrement à la chaleur, CH_2O , avec régénération du produit de départ de la condensation avec l'aldéhyde formique.

Mais la propriété la plus intéressante de la fonction alcool, est sa grande mobilité : l'OH est très actif et on peut, par exemple, l'éthérifier, dès la température ordinaire par l'acide chlorhydrique.

Ces propriétés s'expliquent en admettant pour ces corps la forme β -époxyanol que Backes (cité) leur confère. Mais il ne nous est pas possible de nous prononcer avant d'avoir entrepris des recherches d'ordre physico-chimique.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

I. — LES ÉTHERS PHOSPHORIQUES DES OSES

Vu et Approuvé :
Paris, le 15 Septembre 1939
Le Doyen
de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur
de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

TABLE DES MATIERES

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	9
SUR L'ÉTHÉR FORMYLACÉTIQUE :	14
Ether formylacétique sodé	16
CONDENSATION DE L'ÉTHÉR FORMYLACÉTIQUE AVEC LE FORMAL- DÉHYDE.	21
CONDENSATION DE L'ÉTHÉR FORMYLACÉTIQUE AVEC L'ACÉTALDÉHYDE	30
CONDENSATION DE L'ÉTHÉR PHÉNYLFORMYLACÉTIQUE AVEC LE FOR- MALDÉHYDE :	
1. Ether phénylformylacétique	34
2. Description d'une condensation de l'éther phénylfor- mylacétique avec le formol.....	36
3. Dérivés de l'éther formyltropique.....	39
CONDENSATION DES ÉTHERS PHÉNYLACÉTIQUES AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM :	
1. Condensation du phénylacétate de benzyle avec le for- miate d'éthyle	61
2. Condensation du phénylacétate de salicyle avec le for- miate d'éthyle	64
3. Condensation de l'éther phénylacétylsalicylique avec le formiate d'éthyle	66
4. Condensation de la N. phénylacétyl-p. anisidine avec le formiate d'éthyle	68
CONCLUSIONS.	73

IMPRIMERIE SPECIALE
DE
MM. VIGOT Frères

